



UNIVERSITE PARIS SUD

Ecole Doctorale de Chimie – ED 470
Laboratoire de Chimie-Physique (LCP)

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITE PARIS-SUD
Spécialité Chimie-Physique

Soutenue le 28/09/2012

Par : **Anaïs LEHOUX**

Synthèse et caractérisation de nanostructures induites par radiolyse en mésophases hexagonales

Commission d'examen :

Pr. Chanéac Corinne, *Rapporteur*

Dr. Brayner Roberta, *Rapporteur*

DR. Remita Hynd, *Directrice de thèse*

DR. Davidson Patrick, *Président du jury*

Dr. Cadete Santos Aires Francisco, *Examineur*

Dr. Dumas Eddy, *Examineur*

REMERCIEMENTS

Les recherches constituant le sujet de cette thèse ont été réalisées en très grande partie au Laboratoire de Chimie-Physique (LCP) à l'Université Paris-Sud XI, dont je remercie le directeur Mehran Mostafavi et chaque membre du personnel. Plusieurs études ont été réalisées à l'Université Montpellier II dans le Laboratoire Charles Coulomb (L2C). J'ai également eu la merveilleuse opportunité d'aller réaliser des calculs théoriques et plusieurs expériences de caractérisation dans l'équipe de José Luis Rodriguez Lopez de la División de Materiales Avanzados à l'Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT) à San Luis Potosí, au Mexique.

Je remercie très chaleureusement Dr. Roberta Brayner et Pr. Corine Chanéac d'avoir supporté la lourde tâche de rapporteur de cette thèse ainsi que Pr. Patrick Davidson, Dr. Francisco Dos Santos Ferreira et Dr. Eddy Dumas d'avoir accepté de faire partie du jury et Dr. Laurence Ramos et Dr. José Luis Rodriguez Lopez pour leur présence en tant qu'invités.

Dans la vie d'un doctorant, plusieurs étapes vers son futur métier d'(enseignant)-chercheur sont franchies, les unes après les autres, l'air de rien, il prend de l'assurance. Premier cours devant des étudiants, premier congrès, première présentation orale, première publication, premier chapitre rédigé... Ma thèse résonnera toujours en moi comme une expérience intense, passionnante et marquante à vie. A tous, Merci.

Du haut de ces trois années de doctorat, il m'est donné l'occasion de me retourner sur le travail accompli. Je mesure combien ma progression scientifique a été importante et combien j'ai été chanceuse d'avoir été épaulée et soutenue par une directrice de thèse aussi dynamique et chaleureuse que chevronnée, Hynd Remita. Je lui adresse mes plus sincères remerciements pour m'avoir guidée dans mon sujet, tout en conservant son ineffable bonne humeur en toutes circonstances, pour m'avoir encouragée à voyager et à rencontrer autant de gens passionnants. Très chère Hynd, Merci.

Cette thèse ne serait rien sans l'expertise des nombreuses personnes qui m'ont entourée. Laurence Ramos a suivi de près mes travaux de thèse et à concouru grandement au perfectionnement de mes connaissances sur les cristaux liquides grâce à nos échanges fréquents et nos rencontres régulières. Philippe Dieudonné, m'a initiée à l'analyse RX de la matière molle et des mésophases et au dépouillement des données. Patricia Beaunier a contribué à imager en très grande partie les nanostructures synthétisées pendant les travaux de cette thèse, malgré les caprices inhérents aux appareils sensibles que sont les microscopes

électroniques en transmission. Je la remercie vivement pour tous les conseils et les explications qu'elle m'a prodigués. Les images de très haute résolution ont été réalisées par l'équipe de Miguel Yacaman du Department of Chemical Engineering and Texas Materials Institute, de l'University of Texas, à Austin, USA. Les irradiations aux électrons accélérés, ont été accomplies par Conrad Günthard de la société Leoni Studer Hard (Suisse). Je tiens à témoigner également ma reconnaissance à l'équipe des physiciens (GEMAC) de l'Université de Versailles St Quentin (UVSQ) en particulier à Stéphanie Buil et Jean-Pierre Hermier pour les longues heures passés dans le noir à étudier mes échantillons, ainsi qu'à Vincent Huc de l'ICCMO pour nos discussions enrichissantes et pour m'avoir guidée dans la manipulation des montages à l'hydrogène dans son laboratoire.

De nombreuses personnes ont gravité autour de ce projet et ont permis d'ouvrir de nouveaux horizons, notamment Sandrine Lacombe et Erika Porcel de l'ISMO qui ont étudié les applications biologiques. Didier Astruc et son équipe Nanosciences Moléculaires et Catalyse de l'Institut des Sciences Moléculaires de l'Université Bordeaux I explorent les applications en catalyse. José Luis Rodriguez Lopez et Juan Palomares Baez de l'IPICYT à San Luis Potosi, Mexique ont réalisé les simulations numériques. L'équipe de Dr. Hualong Xu de l'Université de Fudan, en Chine, a effectué des études électrochimiques sur nos nanoparticules bimétalliques Pt-Pd et je remercie également l'équipe du Pr. Teko Napporn à Poitiers pour les applications électro-catalytiques des nanostructures Pt-Au.

Michèle Lourseau a joué un rôle primordial pendant ces trois ans, jonglant avec dextérité avec tous les aspects du support technique que nécessite l'équipe TEMIC ; entre le renouvellement essentiel de la source gamma, les commandes de produits (et les recherches de produits perdus). Mais aussi et surtout, pour tous ces éclats de rire, pour toutes nos fameuses discussions sur un coin de bureau ou au détour d'un couloir... Ce fut un plaisir de travailler avec toi !

Bien sûr, ma thèse aurait été plus lourde à porter sans les expertes des arcanes de l'administration, Séverine Bourguignon, Anne Morel et Marie-Françoise Lecanu, toujours promptes à m'aider.

Le bureau a toujours résonné de conversations entre étudiants de tous les pays, de toutes les cultures qui ont très certainement contribué grandement à l'amélioration de nos connaissances géographiques, linguistiques et à notre ouverture d'esprit... Je tiens à remercier très chaleureusement tous mes collègues : Priyanka Ray, Nadia El Kolli-Bouguera, Xibin Hei, Wafa Abidi, Mehdi Zekri, AbdelKarim El Omar, Gabriella Jonasson, Mohammad Ghalei , Sha Li, Faycal

Ksar, Erika Porcel, Chon LeQuoc, Delphine Schamming, Ania Balcerzyk, Faycal Torche, Anu Singh, Jasmine Jacob, Rachel Doherty, Youssef Lattach, ainsi que les stagiaires qui ont redoublé d'énergie côté paille : Marie Gaio & Olivier Henrotte.

Toujours à l'Université Paris-Sud mais côté enseignement, j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler dans différents groupes pendant ces 3 années, particulièrement au côté de Merwen Aouadi, Anne Léaustic et Aurélien Debelle.

Les (nombreux) congrès auxquels j'ai pu assister m'ont permis de nouer des contacts professionnels et amicaux avec un grand nombre de personnes, dont Arnaud Hillion, Delphine Manchon et Alexandre Tamion mais aussi Jimena Anahi, Arnaldo Rapallo et Fabio Negreiros, Franscesca Cirisano et Daniele Piazza, avec qui j'ai parcouru ensuite les plus belles villes d'Italie et profité des délices toscans.

Le programme de recherche auquel j'ai participé, financé par l'action ECOS Nord, m'a permis d'intégrer un nouvel environnement, une nouvelle équipe, un nouveau pays... Je ne remercierais jamais assez tous ceux qui m'ont entourée sur place, comme une grande famille : José Luis Rodriguez Lopez, les équipes de l'IPICYT et de l'UASLP et bien sûr ma famille mexicaine, Gabriela Palestino, Baltasar et leurs enfants Karen et Ever, pour toutes les découvertes que j'ai faites en leur compagnie ! Quel dépaysement ! J'en ai encore la langue qui pique et la larme à l'œil... J'ai une pensée toute particulière pour Juan, Mary-Ana et Jaime qui m'ont fait découvrir leur pays, ses couleurs, ses saveurs et sa poésie avec tant de chaleur, mais aussi, pour Dany Salado et Paco Quistiano, guides hors pair de la ville de San Luis Potosi.

Je tiens à souligner l'importance des personnes que j'ai côtoyées pendant mes premiers pas dans le grand bain de la recherche. J'ai eu la chance d'intégrer un laboratoire pendant mon Master au sein de l'Université de Versailles Saint Quentin, où le niveau scientifique n'avait d'égal que l'ambiance amicale qui y régnait. J'y ai passé tellement de bons moments entourée de Cédric, Eddy, Audrey, Romain, Jenda, Lady Gaga, Sylvanus, Céline, Pierre et Sébastien que j'ai fini par mordre à l'hameçon de la recherche pour ne plus jamais en décrocher.

Cette thèse est dédiée à ma famille adorée, bien sûr, mes parents Hervé et Marie-Pierre qui m'ont soutenu avec tant d'amour, mes grands-parents, mon p'tit frère Hadrien et ma belle-famille, Jean-Louis, Lise et Ugo. La vie est tellement plus légère lorsqu'on a la chance de recevoir tant d'affection et de soutien. Merci.

Enfin, mon dernier remerciement, - je devine à l'avance qu'il cherche le paragraphe où apparaît son nom -s'adresse tout à la fois à mon meilleur ami depuis tant d'années, mon amoureux et mon futur mari, Vivien Bianchi... Ton soutien indéfectible, ton caractère conciliant et tes petits plats italiens concoctés tous les jours avec amour et savoir-faire, m'ont permis de surmonter cette épreuve. D'autres obstacles nous attendront peut-être, mais rien n'est assez grand pour nous arrêter. Je t'aime -- Marmouzette banana li monki fortissimo --

« Ce n'est pas dans la SCIENCE qu'est le bonheur,
mais dans l'acquisition de la SCIENCE. »

D'Edgar ALLAN POE

EXTRAIT DU *POUVOIR DES MOTS*

TABLE DES MATIERES

| | |
|--|------------|
| REMERCIEMENTS | III |
| TABLE DES MATIERES | XI |
| TABLE DES ACRONYMES | XIX |
| TABLE DES ILLUSTRATIONS ET DES TABLEAUX | XXI |
| INTRODUCTION GENERALE | 3 |
| I. CHAPITRE I. CONTROLE DE LA FORME DES NANOSTRUCTURES METALLIQUES ET POLYMERES : UN TOUR D’HORIZON BIBLIOGRAPHIQUE | 7 |
| 1.1 INTRODUCTION..... | 7 |
| 1.1.1 HISTORIQUE..... | 7 |
| 1.1.2 DEFINITION | 8 |
| 1.2 NANOSTRUCTURES METALLIQUES | 8 |
| 1.2.1 PROPRIETES SPECIFIQUES DES NANOPARTICULES..... | 8 |
| 1.2.1.1 Propriétés électroniques | 9 |
| 1.2.1.2 Propriétés optiques | 10 |
| 1.2.1.2.1 Résonance de plasmon localisée..... | 10 |
| 1.2.1.3 Propriétés magnétiques | 13 |
| 1.2.1.4 Propriétés thermiques..... | 14 |
| 1.2.1.5 Propriétés redox..... | 15 |
| 1.2.1.6 Propriétés catalytiques..... | 16 |
| 1.2.1.6.1 Généralités | 16 |
| 1.2.1.6.2 Les propriétés catalytiques des métaux nobles | 16 |
| 1.2.1.6.2.1 La taille et la forme..... | 16 |
| 1.2.1.6.3 Les propriétés catalytiques des alliages | 18 |
| 1.2.2 LES NANOPARTICULES BIMETALLIQUES..... | 19 |
| 1.2.2.1 Un peu d’Histoire..... | 19 |
| 1.2.2.2 Généralités sur les bimétalliques | 19 |
| 1.2.3 LES METHODES DE SYNTHESE DES NANOSTRUCTURES METALLIQUES | 20 |

| | | |
|-------------|---|-----------|
| 1.2.3.1 | Photochimie, Méthodes chimiques & autres | 20 |
| 1.2.3.1.1 | Approche top-down | 20 |
| 1.2.3.1.2 | Approche Bottom-up | 20 |
| 1.2.3.2 | Les Rayonnements ionisants, focus sur la radiolyse | 22 |
| 1.2.3.2.1 | Principe & paramètres importants..... | 22 |
| 1.2.3.2.2 | La radiolyse de l'eau..... | 23 |
| 1.2.3.2.2.1 | Étape Physique | 24 |
| 1.2.3.2.2.2 | Étape physico-chimique | 25 |
| 1.2.3.2.2.3 | Étape Chimique | 25 |
| 1.2.3.2.2.4 | Évolution du rendement radiolytique en fonction du TEL, du pH, de la concentration en solutés | 26 |
| 1.2.3.2.3 | La radiolyse des hydrocarbures..... | 27 |
| 1.2.3.2.4 | Irradiation des surfactants et des molécules stabilisantes | 29 |
| 1.2.3.2.5 | Présence de Solutés/ irradiation de solutions | 29 |
| 1.2.3.2.5.1 | Réduction des sels métalliques | 29 |
| 1.2.3.2.5.2 | Contrôle de la taille | 34 |
| 1.2.3.2.5.3 | Contrôle de la structure - Cas d'agrégats bimétalliques | 35 |
| 1.2.3.2.5.4 | Effet de la radiolyse sur les nanostructures déjà formées..... | 37 |
| 1.2.3.2.5.5 | Gaz dissous..... | 38 |
| 1.2.3.2.5.6 | Avantages de la synthèse radiolytique | 38 |
| 1.3 | SYNTHESE DE NANOSTRUCTURES POLYMERES | 39 |
| 1.4 | NANOSTRUCTURES POREUSES METALLIQUES | 40 |
| 1.4.1 | DIFFERENTES VOIES CONDUISANT A DES NANOSTRUCTURES POREUSES | 40 |
| 1.4.1.1 | Définition de la porosité..... | 40 |
| 1.4.1.2 | Techniques pour obtenir des structures mésoporeuses..... | 41 |
| 1.4.1.2.1 | Le desalliage ou Dealloying | 41 |
| 1.4.1.2.2 | La méthode template avec différentes briques auto-assemblées..... | 42 |
| 1.4.1.2.2.1 | Avec des nanoparticules colloïdales (appelée aussi méthode de l'opale inverse) | 42 |
| 1.4.1.2.2.2 | avec des polymères..... | 43 |
| 1.4.1.2.2.3 | Avec des petites molécules | 44 |
| 1.5 | LA FORMATION DES MESOPHASES ET LEURS CARACTERISTIQUES | 45 |
| 1.5.1 | GENERALITES (HISTORIQUE, DEFINITION) | 45 |
| 1.5.1.1 | Historique | 45 |
| 1.5.1.2 | Définitions | 45 |
| 1.5.2 | LES MOLECULES AMPHIPHILES | 47 |

| | |
|--|-----------|
| 1.5.2.1 Paramètres importants | 48 |
| 1.5.2.1.1 La charge des têtes polaires | 48 |
| 1.5.2.1.1.1 Surfactant anionique..... | 48 |
| 1.5.2.1.1.2 Surfactant cationique | 49 |
| 1.5.2.1.1.3 Surfactant zwitterionique | 49 |
| 1.5.2.1.1.4 Surfactant non ionique..... | 50 |
| 1.5.2.1.2 Balance Hydrophile/Lipophile et Paramètre d'empilement | 50 |
| 1.5.3 FORMATION DE LA MESOPHASE | 52 |
| 1.5.3.1 Classification de mésophases..... | 52 |
| 1.5.3.2 Paramètres et caractéristiques importants des auto- assemblages | 54 |
| 1.5.3.2.1 la biréfringence | 54 |
| 1.5.3.2.2 La dépendance à la concentration et à la température..... | 55 |
| 1.5.3.2.2.1 La concentration micellaire critique..... | 55 |
| 1.5.3.2.2.2 La température micellaire critique..... | 55 |
| 1.5.3.2.2.3 Présence de sels inorganiques | 56 |
| 2 CHAPITRE II. PARTIE EXPERIMENTALE..... | 59 |
| 2.1 PARTIE PREPARATION DES MESOPHASES ET SOLUTIONS..... | 59 |
| 2.1.1 PRODUITS UTILISES..... | 59 |
| 2.1.2 SYNTHÈSE DE MESOPHASES HEXAGONALES | 61 |
| 2.1.2.1 Fonctionnement d'un diagramme ternaire -ou pseudo quaternaire- | 61 |
| 2.1.2.2 Réalisation des mélanges conduisant à des mésophases hexagonales quaternaires..... | 62 |
| 2.1.2.2.1 Préparation de mésophases hexagonales dopées en sels métalliques dans la phase Aqueuse | 63 |
| 2.1.2.2.2 Préparation de mésophases hexagonales dopées en complexes métalliques dans la phase organique | 65 |
| 2.1.2.2.3 Préparation de mésophases hexagonales dopées en MMA (méthacrylate de méthyle) dans la phase organique..... | 66 |
| 2.1.2.2.4 Stabilisation de la structure de la mésophase | 68 |
| 2.1.3 SYNTHÈSES EN SOLUTION AQUEUSE | 68 |
| 2.1.3.1 Synthèses en solution dans le PAA..... | 68 |
| 2.1.3.2 Synthèse du complexe d'or triéthylène diamine | 68 |
| 2.2 MÉTHODES DE RÉDUCTION DES SELS MÉTALLIQUES ET/OU DE POLYMERISATION..... | 69 |
| 2.2.1 SYNTHÈSE RADIOLYTIQUE DE NANO-OBJETS..... | 69 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 2.2.1.1 | Radiolyse continue | 69 |
| 2.2.1.1.1 | Dispositif expérimental | 69 |
| 2.2.1.1.2 | Dosimétrie | 71 |
| 2.2.1.1.3 | Détermination du rendement radiolytique de la réduction d'espèces métalliques..... | 71 |
| 2.2.1.2 | Électrons accélérés | 74 |
| 2.2.2 | REDUCTION A L'HYDROGENE | 75 |
| 2.2.3 | REACTION A L'HYDRAZINE | 76 |
| 2.3 | METHODES DE CARACTERISATION..... | 76 |
| 2.3.1 | MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION..... | 76 |
| 2.3.1.1 | Préparation des échantillons..... | 79 |
| 2.3.2 | MICROSCOPE A FORCE ATOMIQUE (AFM POUR ATOMIC FORCE MICROSCOPE)..... | 79 |
| 2.3.2.1 | Montage expérimental..... | 79 |
| 2.3.2.2 | Préparation des échantillons..... | 79 |
| 2.3.3 | SAXS ET WAXS | 80 |
| 2.3.3.1 | Montage expérimental utilisé | 80 |
| 2.3.3.2 | SAXS de mésophases | 81 |
| 2.3.4 | SPECTROMETRIE PHOTOELECTRONIQUE X (XPS) | 81 |
| 2.3.4.1 | Montage expérimental..... | 81 |
| 2.3.5 | MICROSCOPIE CONFOCALE A FLUORESCENCE | 82 |
| 2.3.5.1 | Montage expérimental et préparation des échantillons | 82 |
| 2.3.6 | ISOTHERMES D'ADSORPTION | 83 |
| 2.3.6.1 | Montage expérimental..... | 83 |

3 CHAPITRE III. SYNTHÈSE DE NANOSTRUCTURES MÉTALLIQUES DANS LA PHASE AQUEUSE DES MÉSOPHASES HEXAGONALES

| | | |
|------------|--|-----------|
| 3.1 | SYNTHÈSE DE NANOSTRUCTURES MÉTALLIQUES POREUSES PAR RADIOLYSE GAMMA | 87 |
| 3.1.1 | INTRODUCTION..... | 87 |
| 3.1.1.1 | Matériaux mésoporeux et leurs applications..... | 87 |
| 3.1.1.2 | Composites structure hexagonale mésoporeux/métal..... | 88 |
| 3.1.1.3 | Mésoporeux métalliques a base de platine et de palladium | 89 |
| 3.1.1.3.1 | Les premiers mésoporeux métalliques | 90 |
| 3.1.1.3.2 | Synthèse de nanostructures bimétalliques..... | 91 |
| 3.1.1.3.3 | Problématique du gonflement des tubes | 92 |

| | | |
|-------------|--|------------|
| 3.1.1.3.4 | Utilisation de cristaux liquides gonflés comme matrice pour la synthèse de nanostructures métalliques | 94 |
| 3.1.2 | MESOPHASES HEXAGONALES | 95 |
| 3.1.2.1 | Introduction et travaux précédents | 95 |
| 3.1.2.1.1 | Caractéristiques de la mésophase hexagonale | 95 |
| 3.1.2.1.2 | Gonflement des micelles (différents types de gonflement) | 97 |
| 3.1.2.1.3 | Les mésophases hexagonales gonflées | 99 |
| 3.1.2.2 | Les mésophases hexagonales constituées par le système CTAB/Eau/Cyclohexane/Pentanol 101 | |
| 3.1.2.2.1 | Résistance aux conditions d'irradiation | 101 |
| 3.1.2.2.2 | Stabilité de la géométrie hexagonale face à l'augmentation de la force ionique | 102 |
| 3.1.2.3 | Les mésophases gonflées dopées avec des sels métalliques dans la phase aqueuse | 110 |
| 3.1.2.4 | Comparaison entre les mésophases dopées en NaCl et en sels métalliques..... | 113 |
| 3.1.3 | SYNTHESE DE NANOSTRUCTURES BIMETALLIQUES PALLADIUM-PLATINE | 115 |
| 3.1.3.1.1 | Comparaison des cinétiques de réduction expérimentale en mésophase et en solution | 119 |
| 3.1.3.1.2 | Étapes de réduction des sels métalliques en mésophase quaternaire et comparaison avec le cas d'une solution..... | 120 |
| 3.1.3.2 | Étude en mésophase hexagonale..... | 121 |
| 3.1.3.2.1 | Contrôle du gonflement de la mésophase : Augmentation de la quantité d'huile pour une même quantité d'eau | 121 |
| 3.1.3.2.2 | Contrôle de la composition des structures bimétalliques | 134 |
| 3.1.3.2.3 | Rôle du surfactant | 142 |
| 3.1.3.2.4 | Influence du potentiel redox des espèces réductrices et de la cinétique de réduction... | 144 |
| 3.1.3.2.5 | Simulations numériques..... | 146 |
| 3.1.3.2.5.1 | Étude préliminaire à la formation des nanostructures | 146 |
| 3.1.3.2.5.2 | Évolution de la concentration en sels métalliques | 148 |
| 3.1.3.2.5.3 | Évolution de la cinétique de réduction | 148 |
| 3.1.3.2.5.4 | Minimisation du potentiel..... | 148 |
| 3.1.4 | NANOSTRUCTURES BIMETALLIQUES OR / PLATINE | 150 |
| 3.1.4.1 | Nanostructures bimétalliques par co-réduction dans la phase aqueuse..... | 150 |
| 3.1.4.2 | Nanostructures bimétalliques par insertion de germes..... | 151 |
| 3.2 | SYNTHESE DE NANOSTRUCTURES METALLIQUES PAR RADIOLYSE AUX ELECTRONS ACCELERES..... | 152 |
| 3.3 | REDUCTION A L'HYDROGENE | 154 |
| 3.4 | APPLICATIONS POTENTIELLES DES NANOSTRUCTURES SYNTHETISEES ET RESULTATS PRELIMINAIRES..... | 155 |
| 3.4.1 | APPLICATIONS BIOLOGIQUES..... | 155 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 3.4.1.1 | Insertion de fluorophores dans les nanoballes poreuses | 156 |
| 3.4.1.2 | Étude de l'activité des nanoballes de platine dans la cassure double brin sous rayonnements ionisants | 157 |
| 3.4.2 | CATALYSE CHIMIE ORGANIQUE, HYDROGENATION, LIAISON C-C | 158 |
| 3.4.3 | ÉLECTRO-CATALYSE | 158 |
| 3.5 | CONCLUSION DU CHAPITRE | 158 |

4 CHAPITRE IV. SYNTHÈSE DE NANOSTRUCTURES MÉTALLIQUES ET POLYMERES DANS LA PHASE ORGANIQUE DES MESOPHASES HEXAGONALES.....163

| | | |
|------------|---|------------|
| 4.1 | SYNTHÈSE DE NANOFILS DE PALLADIUM PAR DÉCOMPOSITION DE COMPLEXES ORGANOMÉTALLIQUES PAR L'HYDRAZINE. | 163 |
| 4.1.1 | INTRODUCTION..... | 163 |
| 4.1.2 | RÉSULTATS ET DISCUSSION..... | 164 |
| 4.2 | SYNTHÈSE DE NANOSTRUCTURES POLYMERES DANS LA PHASE ORGANIQUE DES MESOPHASES HEXAGONALES | 170 |
| 4.2.1 | INTRODUCTION..... | 170 |
| 4.2.2 | RÉSULTATS ET DISCUSSION..... | 171 |
| 4.2.2.1 | Modification de la teneur en MMA..... | 171 |
| 4.2.2.2 | Modification de la taille des tubes de la mésophase | 174 |
| 4.3 | CONCLUSION DU CHAPITRE | 177 |

CONCLUSION GÉNÉRALE.....181

REFERENCES.....185

THÈSES DE DOCTORAT OU HDR EN LIEN AVEC CE SUJET :185

PUBLICATIONS :186

ANNEXES :202

ANNEXE 1 : PRINCIPES DES DIFFÉRENTES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS202



| | | |
|---------|---|-----|
| 5.1.1 | PRINCIPE DE LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION | 202 |
| 5.1.2 | PRINCIPE DE L'AFM..... | 203 |
| 5.1.2.1 | Les modes résonants..... | 204 |
| 5.1.2.2 | Le mode contraste de phase | 204 |

| | | |
|--|-----------------------------------|-------------------|
| 5.1.3 | PRINCIPE DE L'XPS..... | 204 |
| 5.1.4 | PRINCIPE DU SAXS ET DU WAXS | 205 |
| 5.1.4.1 | SAXS..... | 205 |
| 5.1.4.2 | WAXS..... | 206 |
| 5.1.5 | PRINCIPE DE L'ADSORPTION | 206 |
| ANNEXE 2 : DOSIMETRIE DE FRICKE | | 209 |
| 5.1.6 | PRINCIPE | 209 |
| 5.1.7 | PREPARATION DES SOLUTIONS..... | 209 |
| 5.1.8 | PROTOCOLE EXPERIMENTAL | 210 |
| 5.1.9 | CALCUL DU DEBIT DE DOSE..... | 211 |
| <u>EN LIEN AVEC CES TRAVAUX DE DOCTORAT :</u> | | <u>213</u> |
| PUBLICATIONS : | | 213 |
| ARTICLES EN PRÉPARATION : | | 213 |
| COMMUNICATIONS EN CONGRÈS: | | 213 |
| PRÉSENTATIONS ORALES..... | | 213 |
| PRESENTATIONS PAR AFFICHES | | 214 |

TABLE DES ACRONYMES

AFM : *Atomic Force Microscope* - Microscope à force atomique
BET (théorie de): Brunauer, Emmett et Teller
CAPB: *CocAmidoPropyl Betaine*
CCT: *Colloidal crystal template*
CL : Cristaux Liquides
CMC : *Critical Micellar Concentration* - Concentration Micellaire Critique
CMT : *Critical Micellar Temperature* - Température Micellaire Critique
CPBr : *CetylPyridinium Bromide*
CPCI : *CetylPyridinium Chloride*
CTAB : *CetylTrimethylAmmonium Bromide*
CTAC : *CetylTrimethylAmmonium Chloride*
EDX : *Energy-Dispersive X-ray* - Spectrométrie à dispersion d'énergie
EXAFS: *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*
FTIR : *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* - Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
IUPAC : international
MCM : *Mobil Crystalline Materials*
MEB : Microscopie Electronique à Balayage
MET : Microscopie Electronique en Transmission
MMA : *Methyl metacrylate* - Métacrylate de méthyl
NR: *Nanorod* - Nanobâtonnet
LCD: *Liquid Crystal Device*
O/W: *Oil in Water*
PAA: Poly(Acrylic) Acid – Acide Poly(Acrylique)
PAC : Pile à combustible
PEG : Polyéthylène glycol
PVA: *Poly (Vinyl) Alcohol* – Alcool poly vinylique
SAED: *Selected Area Electron Diffraction*
SAXS: *Small-angle X-ray scattering* - Diffusion des Rayons X aux petits angles
SANS: *Small angle neutron scattering* - Diffusion des Neutrons aux petits angles
SDS: *Sodium Dodecyl Sulfate*
SLS: *Sodium Lauryl Sulfate*
STM : *Scanning Tunneling Microscope* - Microscope à effet tunnel
TEL : Transfert d'Energie Linéique
UV: Ultra-Violet
WAXS: *Wide-Angle X-ray Scattering* - Diffraction des rayons X aux grands angles
XPS : *X-ray Photoelectron Spectroscopy*- Spectroscopie de photoélectrons X

TABLE DES ILLUSTRATIONS ET DES TABLEAUX

| | |
|--|----|
| FIGURE 1 : EN HAUT A GAUCHE, COUPE DE LYCURGUS ⁵ , IVEME SIECLE, BRITISH MUSEUM, EN HAUT A DROITE, DETAIL D'UN VASE EN PORCELAINE, FAMILLE ROSE, FIN 1700, CHINE DU SUD. EN BAS A GAUCHE, DETAIL DE LA GRANDE ROSACE, MOYEN-AGE, CATHEDRALE DE CHARTRES. EN BAS A DROITE, CIMETERRE MUSULMAN PRESENTANT UNE LAME DAMASSEE. | 8 |
| FIGURE 2 : ILLUSTRATION DE L'EVOLUTION DES NIVEAUX D'ENERGIE DANS UN ATOME, UNE NANOPARTICULE ET UN METAL | 9 |
| FIGURE 3 : RESONNANCE DE PLASMON LOCALISEE | 10 |
| FIGURE 4 : SPECTRES UV-VISIBLE POUR DES NANOSPHERES D'ARGENT DE DIAMETRE CROISSANT DANS L'EAU ¹³ | 11 |
| FIGURE 5 : SUPERPOSITION DES SPECTRE D'ABSORPTION UV-VISIBLE EXPERIMENTAUX (TRAIT POINTILLE, ECHELLE DE DROITE) ET SIMULES PAR LA DDA (TRAIT PLEIN, ECHELLE DE GAUCHE) DE NANO-BATONNETS D'OR (NR) AVEC DES RAPPORTS D'ASPECT DE 1,70 EN NOIR(NR1) , 2,05 EN ROUGE (NR2) ET 2,50 EN BLEU (NR3). ¹⁶ | 12 |
| FIGURE 6 : SPECTRES UV-VISIBLE CALCULES DE NANOCRISTAUX D'ARGENT ILLUSTRANT L'EFFET DE FORME SUR LES CARACTERISTIQUES SPECTRALES : A) SPHERE B) CUBE C) TETRAEDRE D) OCTAEDRE E) PLATEAU TRIANGULAIRE F) PASTILLE CIRCULAIRE ¹³ | 13 |
| FIGURE 7 : RELATION ENTRE LA TAILLE D'UNE NANOPARTICULE D'OR ET SA TEMPERATURE DE FUSION ¹³ | 14 |
| FIGURE 8 : DEPENDANCE DU POTENTIEL DE REDUCTION E° DES CLUSTERS D'ARGENT DANS L'EAU  ET DU POTENTIEL D'IONISATION DES CLUSTERS D'ARGENT EN PHASE GAZEUSE  EN FONCTION DE LEUR NUCLEARITE. LE POTENTIEL DE REDUCTION EST EXPRIME PAR RAPPORT A L'ENH, 4,5 eV AU DESSUS DU VIDE. ²⁷ | 15 |
| FIGURE 9 : CATALYSE DE L'OXYDATION DU CO PAR DES NANOPARTICULES D'OR ET DE PLATINE DE DIFFERENTES TAILLES ⁵⁵ | 17 |
| FIGURE 10 : ILLUSTRATION DE COUPE DE NANOPARTICULES BIMETALLIQUES PRESENTANT LES STRUCTURES LES PLUS COMMUNES : A) ET B), ALLIAGES PLUS OU MOINS ORGANISES, C) SEGREGATION PARTIELLE, D) SEGREGATION CŒUR-COQUILLE, E) MULTICOUCHE | 19 |
| TABEAU 1 : IRRADIATION DE L'EAU D'APRES ⁹⁰ | 24 |
| TABEAU 2 : RENDEMENTS RADIOLYTIQUES DE LA FORMATION DES ESPECES PRIMAIRES FORMEES PENDANT LA RADIOLYSE DE L'EAU AVEC LE ⁶⁰ Co AVEC UN TRANSFERT D'ENERGIE LINEIQUE (TEL) FAIBLE. | 26 |
| FIGURE 11: ÉVOLUTION DES RENDEMENTS RADIOLYTIQUES DES DIFFERENTES ESPECES ISSUES DE LA RADIOLYSE DE L'EAU EN FONCTION DU TEL..... | 27 |
| FIGURE 12 : REACTIONS PRIMAIRES ISSUES DE LA RADIOLYSE DU CYCLOHEXANE ¹⁰⁰ | 28 |
| TABEAU 3 : RENDEMENT RADIOLYTIQUE DES ESPECES ISSUES DE LA RADIOLYSE DU CYCLOHEXANE | 29 |
| FIGURE 13 : POTENTIELS REDOX DES ESPECES RADICALAIRES FORMEES PENDANT LA RADIOLYSE DE L'EAU EN FONCTION DU PH DU MILIEU..... | 31 |

| | |
|--|----|
| FIGURE 14: SCHEMA DE LA REDUCTION DE SELS METALLIQUES PAR UN RAYONNEMENT IONISANT. | 32 |
| FIGURE 15: MODIFICATION DE LA TAILLE DES PARTICULES D'ARGENT DANS UNE SOLUTION CONTENANT 2.10^{-3} M DE PERCHLORATE D'ARGENT $AgClO_4$, 0,1M DE PVA ET 2 M DE 2-PROPANOL EN FONCTION DU DEBIT DE DOSE. LE DEBIT DE DOSE EST DE $1,75\text{ Gy.s}^{-1}$, DOSE : 4200 GY POUR L'IRRADIATION GAMMA, 2200 Gy.s^{-1} , DOSE : 3500 GY POUR LES ELECTRONS ACCELERES ET UN FLUX : $1,35.10^9\text{ IONS cm}^2.\text{s}^{-1}$ AVEC UNE FLUENCE DE $27.10^{10}\text{ IONS.cm}^2$ POUR LES IONS C^{6+} ACCELERES. L'ECHELLE EST IDENTIQUE POUR LES TROIS IMAGES DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION. | 34 |
| FIGURE 16 : INFLUENCE DE LA CINETIQUE, ET DONC DU DEBIT DE DOSE, SUR LA STRUCTURE FINALE DE LA NANOPARTICULE BIMETALLIQUE | 36 |
| FIGURE 17 : IMAGE DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) D'OR NANOPOREUX REALISE PAR DISSOLUTION SELECTIVE DE L'ARGENT DANS UN ALLIAGE Au/Ag DANS L'ACIDE NITRIQUE TIRE DE LA PUBLICATION DE ERLEBABASHER ¹⁴⁸ | 41 |
| FIGURE 18 : SCHEMA DE LA METHODE CCT ET IMAGES DE MEB D'APRES ¹⁵⁰ | 43 |
| FIGURE 19 : ÉVOLUTION DE LA STRUCTURE DE LA MESOPHASE AU COURS DU TEMPS, SUIVANT L'EVAPORATION DU SOLVANT LE PLUS VOLATILE. A) PHASE ISOTROPIQUE, B) PHASE LAMELLAIRE, C&D) MICELLAIRE, E& F) PHASE HEXAGONALE, D'APRES ¹⁵⁹ | 44 |
| FIGURE 20: SCHEMA D'UNE MOLECULE AMPHIPHILE..... | 47 |
| FIGURE 21 : EXEMPLE DE SURFACTANTS ANIONIQUES A) SODIUM DODECYL SULFATE (SDS), B) SODIUM LAURYL SULFATE (SLS), C) STEARATE DE SODIUM | 48 |
| FIGURE 22: EXEMPLE DE SURFACTANTS CATIONIQUES A) BROMURE DE CETHYLTRIMETHYL AMMONIUM (CTAB), B) CHLORURE DE CETHYLTRIMETHYL AMMONIUM (CTAC), C) CHLORURE DE CETHYLPYRIDINIUM (CPCL), D) BROMURE DE CETHYLPYRIDINIUM (CPBR),..... | 49 |
| FIGURE 23 : EXEMPLE DE SURFACTANT ZWITTERIONIQUE, LE COCAMIDOPROPYL BETAÏNE (CAPB)..... | 49 |
| FIGURE 24: EXEMPLES DE SURFACTANTS NON-IONIQUES A) POLYETHYLENE GLYCOL (PEG), B) ALCOOL GRAS, C) MONOGLYCERIDE | 50 |
| TABEAU 4 : EXEMPLES DE VALEURS DE BALANCE HYDROPHILE/LIOPHILE (HLB) DE MOLECULES DE SURFACTANTS ... | 50 |
| FIGURE 25 : INFLUENCE DE LA FORME DU SURFACTANT SUR LA FORME DE L'AUTO-ASSEMBLAGE FINAL ¹⁶⁴ | 51 |
| FIGURE 26: SCHEMA DES DIFFERENTES STRUCTURES ADOPTÉES PAR LA MESOPHASE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DE LA CONCENTRATION EN SURFACTANT A UNE PRESSION DONNÉE. | 52 |
| FIGURE 27 : SCHEMA D'UNE PHASE LAMELLAIRE DIRECTE | 53 |
| FIGURE 28: SCHEMA DE LA PHASE HEXAGONALE DIRECTE, VUE DE CÔTÉ ET EN COUPE..... | 54 |
| TABEAU 5 : VARIATION DE LA TEMPERATURE DE KRAFFT EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN CTAB..... | 55 |
| TABEAU 6 : RECAPITULATIF DES PRODUITS UTILISÉS, DONNÉES GÉNÉRALES ET PRÉCAUTIONS D'UTILISATION | 61 |
| FIGURE 29 : REPRESENTATION D'UN DIAGRAMME TERNAIRE | 62 |
| TABEAU 7 : COMPOSITION DES ÉCHANTILLONS DONT LA PHASE AQUEUSE EST DOPEE EN NaCl. | 63 |

| | |
|--|----|
| TABLEAU 8 : COMPOSITION DES ECHANTILLONS DONT LA PHASE AQUEUSE EST DOPEE EN SELS METALLIQUES..... | 64 |
| TABLEAU 9 : COMPOSITION DES ECHANTILLONS DONT LA PHASE ORGANIQUE EST DOPEE EN COMPLEXES METALLIQUES..... | 66 |
| TABLEAU 10 : COMPOSITION DES ECHANTILLONS AVEC UNE PHASE ORGANIQUE DOPEE AVEC DIFFERENTES PROPORTIONS DE MMA DANS LE CYCLOHEXANE | 67 |
| TABLEAU 11 : COMPOSITION DES ECHANTILLONS AVEC UNE PHASE ORGANIQUE DOPEE A 30% V/V EN MMA DANS LE CYCLOHEXANE AVEC DIFFERENTES TAILLES DE TUBES..... | 67 |
| FIGURE 30 : SCHEMA DU COMPLEXE D'IRRADIATION γ PANORAMIQUE AU LCP | 70 |
| FIGURE 31: ÉMISSION RADIOACTIVE α , β ET γ DU ^{60}Co | 70 |
| FIGURE 32 : DETERMINATION EXPERIMENTALE DU RENDEMENT RADIOLYTIQUE D'UN SEL METALLIQUE DANS UN MILIEU DONNE..... | 73 |
| FIGURE 33 : ACCELERATEUR D'ELECTRONS RHODOTRON EN COUPE | 74 |
| FIGURE 34 : SCHEMA DU MONTAGE DE REDUCTION A L'HYDROGENE | 75 |
| FIGURE 35 : DESCRIPTIF DE LA METHODE DE L'AGREGATION PAR L'HYDRAZINE | 76 |
| FIGURE 36 : SCHEMA DES ELEMENTS CONSTITUTIFS D'UN MICROSCOPE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION. | 77 |
| FIGURE 37 : SUPERPOSITION DES POSITIONS DES PICS THEORIQUES ATTENDUS EN SAXS, EN POINTILLES, D'UNE MESOPHASE A) CUBIQUE $Pm\bar{3}n$, B) LAMELLAIRE, C) HEXAGONALE ET D) CUBIQUE $Ia\bar{3}d$ ET D'UN EXEMPLE DE SPECTRE TYPIQUE D'UNE MESOPHASE CORRESPONDANTE, EN TRAIT CONTINU. | 81 |
| FIGURE 38 : SCHEMA D'UN MONTAGE D'XPS..... | 82 |
| FIGURE 39 : MICROSCOPE CONFOCAL A FLUORESCENCE | 83 |
| FIGURE 40 : IMAGES DE MICROSCOPIE PAR A) SEM B) TEM DES NANOSTRUCTURES DE PLATINE SYNTHETISEE EN MESOPHASES HEXAGONALES PAR ATTARD ET AL. ¹⁹² | 90 |
| FIGURE 41 : DIAGRAMMES DE PHASE BINAIRE DU MELANGE A) $\text{C}_{14}\text{TAB}/\text{EAU}$ ET B) $\text{C}_{16}\text{TAB}/\text{EAU}$ D'APRES LA PUBLICATION DE KLOTZ ²⁶¹ | 92 |
| FIGURE 42 : IMAGES TEM DE SILICE PRESENTANT UNE MESOPOROSITE AJUSTEE A A) 6 NM B) 8,9 NM C) 20 NM D) 26 NM..... | 93 |
| TABLEAU 12 : INFLUENCE DE LA LONGUEUR DE LA CHAINE CARBONEE DU SURFACTANT ET DU GONFLEMENT DES TUBES AVEC UN SOLVANT APOLAIRE DANS LA PUBLICATION D'ATTARD ²¹² | 93 |
| FIGURE 43 : CONSIDERATIONS GEOMETRIQUES AUTOUR D'UNE MESOPHASE HEXAGONALE DIRECTE. | 95 |
| FIGURE 44 : EXEMPLE DE SPECTRE SAXS D'UNE MESOPHASE HEXAGONALE A) BRUT B) APRES INTEGRATION ²⁶⁴ C) CALCULS DES RATIOS DES POSITIONS..... | 96 |
| FIGURE 45 : DIFFERENTS TYPES DE GONFLEMENTS D'UNE MESOPHASE HEXAGONALE..... | 97 |
| FIGURE 46 : VISUALISATION DES DEUX TYPES DE GONFLEMENT DES MESOPHASES HEXAGONALES DIRECTES DANS LE DIAGRAMME TERNAIRE. | 98 |
| FIGURE 47: DIAGRAMME DE PHASE ISOTHERME A 25 °C DU SYSTEME PSEUDO-QUATERNAIRE SDS/EAU/CYCLOHEXANE/PENTANOL. CE DIAGRAMME PRESENTE LES ZONES DE STABILITE DES MESOPHASES | |

| | |
|--|-----|
| HEXAGONALES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN NaCl DANS LA PHASE AQUEUSE, D'APRES LA PUBLICATION DE LAURENCE RAMOS ²⁶⁵ | 100 |
| FIGURE 48 : SPECTRES SAXS DE MESOPHASES HEXAGONALES CTAB DOPEES AU NaCl 0,1M, OBTENUS AVANT (EN BLEU) ET APRES IRRADIATION GAMMA (EN ROUGE) PENDANT 48H (SOIT 88,8 kGy A UN DEBIT DE DOSE DE 1,85 kGy.H ⁻¹)..... | 102 |
| FIGURE 49 : DIAGRAMME DE PHASE EAU/CYCLOHEXANE/CTAB/PENTANOL A TEMPERATURE 25°C | 103 |
| FIGURE 50 : GONFLEMENT DE LA MESOPHASE HEXAGONALE PAR AUGMENTATION SIMULTANEE DE LA CONCENTRATION EN SELS DANS LA PHASE AQUEUSE ET DE LA QUANTITE DE CYCLOHEXANE | 104 |
| FIGURE 51 : VOLUME DE CYCLOHEXANE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN SELS DANS LA PHASE AQUEUSE ET SA CORRESPONDANCE EN O/W..... | 105 |
| FIGURE 52 : EFFET DE L'AUGMENTATION DE LA SALINITE SUR LA COURBURE DE LA MICELLE | 106 |
| FIGURE 53 : COURBES EXTRAITES DES SAXS DES MESOPHASES GONFLEES DE DIFFERENTES COMPOSITIONS, VARIATION DE LA COMPOSITION DE LA PHASE AQUEUSE DE 0,1 M A 1 M EN NaCl | 107 |
| TABLEAU 13 : VALEURS DES PICS Q ₀ , Q ₁ ET Q ₂ POUR UN DOPAGE AU NaCl AVANT IRRADIATION ET RAPPORTS CARACTERISTIQUES..... | 108 |
| TABLEAU 14 : RESUME DES MESURES DES RAYONS DES TUBES OBTENUES PAR SAXS DANS LES MESOPHASES HEXAGONALES DOPEES EN NaCl | 108 |
| FIGURE 54 : COMPARAISON DES TAILLES DE TUBES DANS DES MESOPHASES DE DIFFERENTS RATIOS O/W, AVANT (EN NOIR) ET APRES IRRADIATION (EN ROUGE) AU ⁶⁰ Co, PENDANT 50 H AVEC UN DEBIT DE DOSE DE 1,85 kGy.H ⁻¹ | 109 |
| FIGURE 55: SUPERPOSITION DES SPECTRES SAXS DES MESOPHASES HEXAGONALES CONTENANT 0,1 M DE SELS METALLIQUES ET UNE PROPORTION CROISSANTE DE NaCl | 111 |
| TABLEAU 15 : VALEURS DES PICS Q ₀ , Q ₁ ET Q ₂ POUR UN DOPAGE AVEC 0,1M DE SELS METALLIQUES ET UNE QUANTITE CROISSANTE DE NaCl AVANT IRRADIATION ET RAPPORTS CARACTERISTIQUES | 112 |
| TABLEAU 16 : RESUME DES MESURES DES RAYONS DES TUBES OBTENUES PAR SAXS DANS LES MESOPHASES HEXAGONALES DOPEES EN SELS METALLIQUES DE PLATINE ET DE PALLADIUM (TETRAMINE DICHLORO) | 112 |
| FIGURE 56 : ÉVOLUTION DES FORCES IONIQUES DANS LA PHASE AQUEUSE DES MESOPHASES ENTIEREMENT DOPEES EN NaCl ET PARTIELLEMENT DOPEES EN SELS METALLIQUES (0,1M) AVEC UN COMPLEMENT EN NaCl..... | 114 |
| FIGURE 57 : ÉVOLUTION DU RAPPORT ENTRE LES FORCES IONIQUES DE LA PHASE AQUEUSE CONTENANT (0,1 M SELS METALLIQUES + x M EN NaCl) PAR CELLES CONTENANT (AVEC NaCl PUR) EN FONCTION DE LA CONCENTRATION TOTALE EN SELS. | 114 |
| FIGURE 58 : COMPARAISON DES TAILLES DE TUBES DANS DES MESOPHASES DE DIFFERENTS RATIOS O/W AVANT IRRADIATION DOPEES EN NaCl (EN NOIR) OU DOPEES PAR UN MELANGE DE SELS METALLIQUES ET DE NaCl (EN ROUGE)..... | 115 |

| | |
|--|-----|
| FIGURE 59 : IMAGES TEM EXTRAITES DES PUBLICATIONS PRECEDENTES, DE NANOSTRUCTURES (A ET B) DE PALLADIUM, (C ET D) DE PLATINE REALISEES PAR LA REDUCTION IN SITU DES SELS METALLIQUES PAR RADIOLYSE GAMMA DANS DES MESOPHASES HEXAGONALES. | 116 |
| FIGURE 60 : SUIVI SPECTROPHOTOMETRIQUE DANS L'UV-VISIBLE DE LA REDUCTION DES SELS DE PLATINE ET DE PALLADIUM A 10^{-3} M PAR RADIOLYSE GAMMA, 0,1M DE PAA EN PRESENCE OU NON D'ISOPROPANOL (0,1 M). | 118 |
| FIGURE 61 : A) IMAGE DE HR-TEM DE NANOPARTICULES ALLIEES Pd-Pt (1 :1) FORMEES PAR IRRADIATION GAMMA D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4$, Cl_2 ET DE $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4$, Cl_2 (CONCENTRATION TOTALE EN SELS METALLIQUES 2×10^{-3} M) ET STABILISEE PAR LE PAA (0,1 M) ET B) SPECTRE EDX CORRESPONDANT, MONTRANT LA PRESENCE DE PLATINE ET DE PALLADIUM. | 119 |
| FIGURE 62 : IMAGES DE MET ILLUSTRANT L'INFLUENCE DE LA QUANTITE D'IRRADIATION SUR LA NANOSTRUCTURE - EXEMPLE DE LA FORMATION D'UNE NANOSTRUCTURE POREUSE 25%Pd-75%PT A (A) 5H (9,25 kGy), (B) 12H (22,2 kGy), (C) 24H (44,4 kGy) ET (D) 48H D'IRRADIATION GAMMA (88,8 kGy), (DE GAUCHE A DROITE), DEBIT DE DOSE DE 1,85 kGy/H..... | 120 |
| FIGURE 63 : IMAGES DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION PRESENTANT LES TRAVAUX ANTERIEURS DU LABORATOIRE SUR LA SYNTHSE DE NANOSTRUCTURES METALLIQUES MISES EN FORME DANS DES AUTO-ASSEMBLAGES DE SURFACTANT. A) OURSINS DE PALLADIUM ¹¹⁸ , B) NANOFILS DE PALLADIUM ⁵² C) NANOFEUILLETES HEXAGONAUX DE PALLADIUM ²⁷² D) NANOBALLES DE PLATINE ¹²⁴ A PARTIR DE PRECURSEURS METALLIQUES REDUITS PAR RADIOLYSE..... | 122 |
| FIGURE 64 : IMAGES DE NANOBALLES DE Pt-Pd SYNTHETISEES PAR RADIOLYSE (DOSE = 48,8 kGy) D'UNE MESOPHASE A BASE DE CTAB (RAPPORT Pt : Pd = 1) OBTENUES PAR SEM A DIFFERENTS GROSSISSEMENTS POUR UN RATIO O/W = 1,5, MONTRANT L'EXCELLENTE MONODISPERSITE DES ECHANTILLONS. | 123 |
| FIGURE 65 : IMAGES DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET) D'ASSEMBLES DE NANOBALLES Pd-Pt (1:1) A LA MEME ECHELLE, AVEC DES TAILLES DE PORES CROISSANTS, CORRESPONDANT A DES MESOPHASES DE RAPPORT O/W AUGMENTANT DE A) 1,5, B) 2,5, C) 3,75 A D) 5,5 ET SYNTHETISEES AVEC UNE CONCENTRATION EN SELS METALLIQUES DE 0,1 MOL.L ⁻¹ , DOSE 92,5 kGy A UN DEBIT DE DOSE DE 1,85 kGy.H ⁻¹ , DESAERE SOUS N ₂ | 124 |
| FIGURE 66 : NANOSTRUCTURES METALLIQUES Pd-Pt (1:1) FORMEES EN MESOPHASES HEXAGONALES AVEC LE CTAB AVEC UN RAPPORT O/W CROISSANT APRES 48H (88,8 kGy) D'IRRADIATION GAMMA, DEBIT DE DOSE 1,85 kGy.H ⁻¹ . LE O/W EST EGAL A A) 1,5 B) 2,0 C) 2,47 D) 3,24 E) 3,73 F) 4,47 G) 4,87 H) 5,51 I) 6,09. | 125 |
| FIGURE 67 : SUPERPOSITION DES COURBES DE SAXS (DE 0,1 NM ⁻¹ A 3 NM ⁻¹) ET WAXS (DE 1,5 NM ⁻¹ A 11 NM ⁻¹) POUR LA POUDRE DE NANOBALLES DE Pt-Pd (1 :1) EXTRAITES DE MESOPHASES DE O/W = 1,5..... | 126 |
| FIGURE 68 : SIGNAUX SAXS ENREGISTRES SUR LES POUDRES DE NANOBALLES DE Pt-Pd (1 :1) EXTRAITES DE MESOPHASES DE DIFFERENTS O/W, EN BLEU FONCE O/W = 1,5, EN CYAN O/W = 2, EN VERT O/W = 2,5, EN JAUNE O/W = 3,25, EN ORANGE O/W = 3,75. | 127 |

| | |
|---|-----|
| FIGURE 69 : DIAMETRE DES TUBES DES MESOPHASES HEXAGONALES ET DIAMETRE DES PORES DES NANOBALLES (0,1M DE SELS METALLIQUES AVEC Pd-Pt (1 :1)) EN FONCTION DU GONFLEMENT DE LA MESOPHASE DETERMINE PAR LE RATIO (O/W). LE DIAMETRE DES TUBES DE LA MESOPHASE EST MESURE PAR SAXS, AVANT (EN BLEU) ET APRES IRRADIATION (EN ROUGE), LE DIAMETRE DES PORES EST MESURE PAR MICROSCOPIE EN NOIR ET EN SAXS/WAXS EN VERT. | 128 |
| FIGURE 70 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES RESULTATS PRELIMINAIRES OBTENUS EN BET | 129 |
| FIGURE 71 : CLICHES DE NANOBALLES EN MICROSCOPIE HAUTE RESOLUTION A) CELLULES HEXAGONALES B) ZOOM SUR LES NANOFILS FORMANTS LES CELLULES HEXAGONALES, C) NANOFILS POLYCRISTALLINS A L'EXTERIEUR DE LA NANOBALLE. NANOBALLES OBTENUES EN IRRADIANT UNE MESOPHASE 50% Pd-50% Pt, RATIO O/W = 1,5 AVEC UNE CONCENTRATION EN SELS METALLIQUES DE 0,1 MOL.L ⁻¹ DANS LA PHASE AQUEUSE, DEGAZEE AU N ₂ ET IRRADIEE AU ⁶⁰ Co PENDANT 50 H AVEC UN DEBIT DE DOSE DE 1,85 kGy. H ⁻¹ | 130 |
| FIGURE 72 : TAILLES MOYENNES DES NANOBALLES Pd-Pt (1:1) MESUREES SUR LES IMAGES DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION EN FONCTION DU RATIO DE GONFLEMENT O/W..... | 131 |
| FIGURE 73 : CLICHES DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION ILLUSTRANT L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SELS METALLIQUES SUR LA MORPHOLOGIE DES NANOSTRUCTURES OBTENUES EN MESOPHASES DOPEES AVEC DIFFERENTES CONCENTRATIONS EN SELS METALLIQUES 0,05 M AND B) 0,01 M AVEC UN RAPPORT (1 :1) DE Pd/Pt EN PHASE AQUEUSE ET UN RATIO O/W = 1,5, DESAERATION AU DIAZOTE, IRRADIATION 50 H AVEC UN DEBIT DE DOSE DE 1,85 kGy.H ⁻¹ | 131 |
| FIGURE 74 : A) REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU GONFLEMENT DE LA MODIFICATION DE L'EPaisseur DES MURS EN FONCTION DU O/W B) SPECTRES SAXS DES MESOPHASES AVEC UN O/W= 1 OU 2, AVEC L'EPaisseur DU MUR DETERMINEE DE CES SPECTRES AINSI QUE LES IMAGES DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION DE NANOSTRUCTURES FORMEES AVEC DES RAPPORTS O/W DIFFERENTS POUR UNE MEME PROPORTION DE SOLVANT APOLAIRE C) O/W= 1, D) O/W= 2 | 133 |
| FIGURE 75 : IMAGES HR-TEM 200 keV DE NANOSTRUCTURES METALLIQUES SYNTHETISEES EN MESOPHASE HEXAGONALE DE CTAB AVEC O/W = 1,5 PRESENTANT UNE VARIATION DE LA COMPOSITION EN PLATINE ET PALLADIUM – RAPPORT DES SELS METALLIQUES Pd/ Pt DANS LA PHASE AQUEUSE A) (1 :3), B) (1 :1) ET C) (3 :1), OBTENUES APRES 48 HEURES D'IRRADIATION GAMMA (88,8 kGy), DEBIT DE DOSE 1,85 kGy.H ⁻¹ , EN ENCART, LES DIAGRAMMES DE SAED ET SPECTRE D'EDS REALISES SUR UNE NANOBALLE UNIQUE..... | 135 |
| FIGURE 76 : SUPERPOSITION DES SPECTRES XPS OBTENUS POUR LES TROIS ECHANTILLONS BIMETALLIQUES AVEC LE RAPPORT Pd/Pt EGAL A A) 1 :3 EN ROUGE, B) 1 :1 EN BLEU, C) 3 :1 EN VERT. | 136 |
| FIGURE 77 : SPECTRES XPS HAUTE RESOLUTION DES NANOBALLES DE DIFFERENTES COMPOSITIONS DEPOSEES SUR LES FEUILLES D'INP AU DIFFERENTS SEUILS A) DU PALLADIUM B) DU PLATINE AVEC LE RAPPORT Pd/Pt EGAL A 1 :3 EN ROUGE, 1 :1 EN BLEU, 3 :1 EN VERT. | 137 |
| FIGURE 78 : SPECTRES XPS ET FIT DE NANOBALLES OBTENUES AVEC LE RATIO INITIAL Pd/Pt = 1:1 DANS LA PHASE AQUEUSE, D'UNE MESOPHASE AVEC UN O/W=1,5 DEPOSEES SUR DES FEUILLES D'INP. A) FIT DU SIGNAL Pd 3d. | |

| | |
|--|-----|
| LES ENERGIES DE LIAISON BASSES SONT ATTRIBUEES AU NIVEAU $\text{Pt } 4\text{d}_{3/2}$ B) FIT DU SIGNAL $\text{Pt } 4\text{f}$; LES ENERGIES DE LIAISON BASSES SONT ATTRIBUEES A UN SIGNAL $\text{Br } 3\text{d}$, PROVENANT DU PRECURSEUR DU SURFACTANT. LE SPECTRE EXPERIMENTAL EST EN BLEU FONCE, LE SPECTRE FIT EST EN POINTILLE BLEU CLAIR, LES CONTRIBUTIONS EN NOIR ET LA LIGNE DE BASE EN GRIS..... | 138 |
| FIGURE 79 : A) HIGH ANGLE ANNULAR DARK FIELD SCANNING TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY (HAADF-STEM) REALISEE SUR L'EXTREMITÉ D'UN NANOFIL, COMPOSANT UNE NANOBALLE DE COMPOSITION INITIALE $\text{Pd/Pt} = 1:1$ B) IMAGE DE LA FFT CORRESPONDANTE. | 139 |
| FIGURE 80 : CLICHE DE BF-STEM (A) ET SEQUENCE DE CLICHES OBTENUS EN HAADF-STEM (B-F) DE L'ÉCHANTILLON $\text{Pd/Pt } 1:1$. PLUS LA POINTE DU NANOFIL EST EXPOSEE AU FAISCEAU D'ÉLECTRONS, PLUS LES ATOMES DE Pt (SPOTS LES PLUS CLAIRS) SEGREGENT A LA SURFACE..... | 140 |
| FIGURE 81 : PROFIL EDS LE LONG D'UNE LIGNE (LIGNE VERTE), DE NANOFILS EXTERIEURS FORMANT LA NANOBALLE ET L'IMAGE DE MICROSCOPIE CORRESPONDANTE POUR LES ÉCHANTILLONS (A) $\text{Pd/Pt} = 1:3$, (B) $\text{Pd/Pt} = 1:1$ ET (C) $\text{Pd/Pt} = 3:1$. EN BLEU, LE SPECTRE DU PALLADIUM ET EN ROUGE LE SPECTRE DU PLATINE..... | 141 |
| FIGURE 82 : SUPERPOSITION DES SPECTRES SAXS DES MESOPHASES HEXAGONALES OBTENUES AVEC DIFFERENTS SURFACTANTS (CTAB, SDS, CPBr) | 143 |
| TABEAU 17 : INFLUENCE DU SURFACTANT SUR LES PROPRIETES DES MESOPHASES HEXAGONALES $\text{O/W} = 1,5$ | 143 |
| FIGURE 83 : IMAGES MET DES NANOSTRUCTURES 50% Pd -50% Pt FORMEES EN PRESENCE DE DIFFERENTS SURFACTANTS A) CTAB, B) CTAC ET C) CPBr APRES 48 HEURES D'IRRADIATION GAMMA (88,8 KGy) DESAEREES AU N_2 , DEBIT DE DOSE DE 1,85 KGy/h | 143 |
| FIGURE 84: IMAGE MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION DE NANOSTRUCTURES GENEREES 50% Pd -50% Pt EN MESOPHASE HEXAGONALE DE CTAB FORMEES APRES DESAERATION AVEC DIFFERENTS GAZ : A) N_2 ET AU B) N_2O PUIS IRRADIATION GAMMA PENDANT 48H (88,8 KGy) AVEC UN DEBIT DE DOSE DE 1,85 KGy.h^{-1} | 145 |
| FIGURE 85 : CLICHES A DIFFERENTES ETAPES DE LA SIMULATION, METTANT EN AVANT LA FORMATION DE LA STRUCTURE DES NANOBALLES, A) A L'INSERTION DES 5 MILLIONS D'ATOMES DANS LA BOITE, B) AGREGATION DES ATOMES EN CLUSTERS C) FORMATION DE LA NANOSTRUCTURE. | 147 |
| FIGURE 86 : IMAGES DE LA SIMULATION IMPLIQUANT UN POTENTIEL D'INTERACTION REPULSIF ENTRE LES TUBES DE LA MESOPHASE, A) VUE GENERALE PRESENTANT L'ASPECT TRIDIMENSIONNEL DE LA NANOSTRUCTURE OBTENUE, B) ZOOM SUR LA STRUCTURE INTERNE DES MURS. | 149 |
| FIGURE 87 : IMAGE DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION DE NANOSTRUCTURES COMPOSEES DE A) Pd/Au^{51} ET B) $\text{Pt/Au } (9:1)$ SYNTHETISEES EN MESOPHASE HEXAGONALE SOUS RADIOLYSE GAMMA..... | 151 |
| FIGURE 88 : IMAGE DE MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION DE NANOBALLES POREUSES DE PLATINE SUR UN CŒUR D'OR..... | 151 |
| FIGURE 89: IMAGE DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION DE LA STRUCTURE OBTENUE APRES REDUCTION RADIOLYTIQUE, D'UNE MESOPHASE HEXAGONALE AVEC L'INSERTION DE GERMES D'OR DE GEOMETRIE 5 AVEC DES SELS METALLIQUES DE PLATINE DANS LA PHASE AQUEUSE..... | 152 |

| | |
|---|-----|
| FIGURE 90 : IMAGES DE TEM (A ET B) ET DE HR-TEM (C) A DIFFERENTES ECHELLES PRESENTANT LA MORPHOLOGIE ET L'ARRANGEMENT ATOMIQUE DE NANOFILS DE PALLADIUM REALISES PAR LA REDUCTION DE SELS METALLIQUES DE PALLADIUM AUX ELECTRONS ACCELERES..... | 153 |
| FIGURE 91 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA SYNTHSE DE NANOFILS PAR REDUCTION RAPIDE DES SELS METALLIQUES, A) SCHEMA DE LA MESOPHASE HEXAGONALE, B) ENTRE LES TUBES, COALESCENCE DES CLUSTERS, CONDUISANT A C) DES NANOFILS POLYCRISTALLINS DE PALLADIUM POUVANT ETRE EXTRAITS DE LA MESOPHASE PAR LAVAGE. | 154 |
| FIGURE 92 : IMAGES DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION DES NANOSTRUCTURES SYNTHETISEES DANS LA PHASE AQUEUSE DES MESOPHASES HEXAGONALES AVEC UN $O/W = 6,09$ PAR REDUCTION A L'HYDROGENE PENDANT 48HEURES. | 155 |
| FIGURE 93 : IMAGES PRESENTANT L'INSERTION DE MOLECULES FLUORESCENTES DANS LES NANOBALLES, OBSERVEES EN MICROSCOPIE CONFOCALE A FLUORESCENCE..... | 156 |
| FIGURE 94 : RESULTATS PRELIMINAIRES OBTENUS PAR L'IRRADIATION AUX IONS PROTONS ET AUX CARBONES ACCELERES EN PRESENCE D'ADN..... | 157 |
| FIGURE 95 : A GAUCHE, SPECTRE OBTENU PAR SAXS DE LA MESOPHASE HEXAGONALE DOPEE EN PALLADIUM, LES FLECHES POINTENT LES TROIS PREMIERS PICS DE BRAGG, A DROITE, SCHEMA DE LA STRUCTURE DE LA MESOPHASE. | 165 |
| FIGURE 96 : (A, B) IMAGES DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION DE NANOFILS DE PALLADIUM (A DEUX ECHELLES DIFFERENTES) ET SAED CORRESPONDANTE EN ENCART, SYNTHETISEES PAR LA MISE EN CONTACT DE VAPEUR D'HYDRAZINE AVEC UNE MESOPHASE HEXAGONALE COMPOSEE DE CTAB, 1-PENTANOL, 0,1 M DE NaCl DANS L'EAU , ET AVEC LE COMPLEXE METALLIQUE $Pd_2(DBA)_3$ DISSOUT DANS LE TOLUENE..... | 166 |
| FIGURE 97 : IMAGES HRTEM, AVEC EN ENCART LA FFT CORRESPONDANTE, DE A) UN NANOFIL DE PALLADIUM PRESENTANT UNE CROISSANCE CRISTALLINE SELON UNE DIRECTION UNIQUE ET B) UN NANOFIL DE PALLADIUM PRESENTANT UNE CROISSANCE FRAGMENTEE (C) SPECTRE EDX D'UN NANOFIL..... | 167 |
| FIGURE 98 : AGREGATS DE PALLADIUM FORMES GRACE AU TRAITEMENT PAR L'HYDRAZINE D'UNE SOLUTION DE $Pd_2(DBA)_3 (1,5 \times 10^{-3} M)$ PENDANT 6H ; L'ENCART PRESENTE LA SAED CORRESPONDANTE. | 168 |
| FIGURE 99 : IMAGES TEM PRESENTANT LA MORPHOLOGIE DES NANOPARTICULES DE PALLADIUM PREPAREES PAR DECOMPOSITION DU $Pd_2(DBA)_3$ PAR LES VAPEURS D'HYDRAZINE (A) DANS UNE MESOPHASE HEXAGONALE REALISEE AVEC A) DU SDS B) DU CPCL. | 168 |
| FIGURE 100 : SCHEMA DE LA SYNTHSE DE NANOFILS DE PALLADIUM EN MESOPHASES HEXAGONALE PAR DECOMPOSITION DU COMPLEXE $Pd_2(DBA)_3$ PAR L'HYDRAZINE | 169 |
| FIGURE 101: ILLUSTRATION DE LA POLYMERISATION DU METHACRYLATE DE METHYLE (MMA) EN POLY METHACRYLATE DE METHYLE (PMMA)..... | 170 |
| TABEAU 18 : RESUME DES MESURES DES RAYONS DES TUBES OBTENUES PAR SAXS DANS LES MESOPHASES HEXAGONALES DOPEES EN MMA DANS LA PHASE ORGANIQUE | 172 |

| | |
|---|-----|
| FIGURE 102 : SAXS DE MESOPHASES $O/W=1.5$ DOPEES AVEC DIFFERENTES TENEURS EN MMA DE 0% A 100% EN MASSE | 172 |
| FIGURE 103 : IMAGES DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION D'UN ECHANTILLON CONTENANT 30% DE MMA DANS UNE MESOPHASE DE $O/W=1,5$, IRRADIE 30 HEURES A UN DEBIT DE DOSE DE $1,85 \text{ KGY.H}^{-1}$ ET CONTRASTE PAR L'AJOUT D'ACETATE D'URANYLE, A DIFFERENTES ECHELLES..... | 174 |
| FIGURE 104 : SAXS DES MESOPHASES HEXAGONALES DE O/W CROISSANTS DE 1 A 6,68 AVEC UNE TENEUR EN MMA DE 30% | 175 |
| TABEAU 19 : RESUME DES MESURES DES RAYONS DES TUBES OBTENUES PAR SAXS DANS LES MESOPHASES HEXAGONALES EN FAISANT VARIER LE RAPPORT O/W DE 0,1 A 1M..... | 175 |
| FIGURE 105 : IMAGES OBTENUES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION SUR DES ECHANTILLONS CONTRASTES PAR L'ACETATE D'URANYLE AVEC DES TAILLES DE TUBES CROISSANTES O/W EGAL A A) 2,5 B) 4,9 | 176 |
| FIGURE 106 : CLICHES OBTENUS EN AFM POUR A) LA REPRESENTATION TOPOGRAPHIQUE ET B) LE CONTRASTE DE PHASE DE NANOFILS DE MMA DEPOSES SUR UN SUBSTRAT SILICIUM PREALABLEMENT PREPARE, EXTRAIT D'UNE MESOPHASE $O/W = 0$, A 30% EN MONOMERE DANS LE CYCLOHEXANE, IRRADIEE 50H AVEC UN DEBIT DE DOSE DE $1,85 \text{ KGY.H}^{-1}$ LA FIGURE C) REPRESENT LE PROFIL ENREGISTRE LE LONG DU TRAIT BLANC PRESENT DANS LA FIGURE A)..... | 176 |
| FIGURE 107: SCHEMA COMPARATIF DU TRAJET DE LA LUMIERE LORS D'UNE OBSERVATION D'UN ECHANTILLON EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION EN MODE CHAMP CLAIR ET EN MODE DIFFRACTION..... | 202 |
| FIGURE 108 : ÉMISSION D'UN PHOTOELECTRON | 205 |
| FIGURE 109 : SCHEMA D'UN MONTAGE DE SAXS | 206 |
| FIGURE 110 : ILLUSTRATION DE L'ADSORPTION DE MOLECULES DE GAZ A LA SURFACE D'UNE COUPE DE MATERIAU POREUX AVEC AUGMENTATION PROGRESSIVE DE LA PRESSION RELATIVE. A L'ETAPE A) LA PRESSION RELATIVE EST FAIBLE, LES MOLECULES S'ADSORBENT A LA SURFACE, A L'ETAPE B, UNE COUCHE MONOMOLECULAIRE EST FORMEE, AUX ETAPES C ET D, LES PORES SONT REMPLIS ET LES COUCHES DE MOLECULES S'EMPILENT LES UNES SUR LES AUTRES | 207 |
| FIGURE 111 : SCHEMA DES DIFFERENTS PROFILS D'ABSORPTION BET D'APRES L'IUPAC | 208 |
| FIGURE 112: DOSIMETRIE DE FRICKE, MESURES DE L'ABSORBANCE A 304NM DE DIFFERENTES SOLUTIONS, (EN BLEU SOLUTION IRRADIEE POSITION 5, EN NOIR, LA SOLUTION DE BLANC, EN ROUGE LA SOLUTION IRRADIEE CORRIGEE PAR L'ABSORBANCE DU BLANC), REALISEES DANS UNE CUVE EN QUARTZ DE 0,2 MM..... | 210 |
| TABEAU 20 : DEBIT DE DOSE CALCULES PAR LA DOSIMETRIE DE FRICKE D'AVRIL 2012 | 212 |

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les prémices de la révolution nanométrique font déjà partie de l'histoire ancienne. Déjà, les nanostructures sont sorties des paillasses et nous entourent dans notre quotidien, améliorant les propriétés des matériaux, réduisant les coûts, ou permettant la miniaturisation de nos appareils électroniques.

Dans le grand rush vers ce nouvel eldorado, les scientifiques ont un rôle central à jouer. A eux de concevoir les nouvelles structures permettant de répondre aux exigences de demain, d'étudier leurs propriétés, leur efficacité, de relever des défis et de proposer des solutions à différents problèmes actuels comme le stockage de l'information, la production et le stockage d'énergie, la dépollution, le traitement et le diagnostique du cancer...

En absence de contrainte, les atomes métalliques s'assemblent pour former des nanoparticules sphériques, conduisant à des propriétés optiques, électriques, magnétiques, catalytiques complètement différentes de leurs équivalents macroscopiques. L'amélioration de leurs propriétés passe souvent par l'introduction d'un facteur d'anisotropie et par la modulation de leur composition. Ainsi, la réalisation de nanostructures de morphologie et de composition contrôlée est un sujet en pleine effervescence.

Parmi toutes les méthodes de synthèse de nanoparticules existantes, allant des méthodes physiques jusqu'à l'électrochimie ou la photochimie, nous avons choisi d'employer principalement la synthèse radiolytique. La radiolyse permet une réduction et nucléation homogène dans des solutions homogènes ou dans des milieux hétérogènes. On peut varier le débit de dose, ce qui permet le contrôle des cinétiques de réduction et de croissance. La radiolyse permet également d'induire des polymères par polymérisation de monomères. L'homogénéité de l'irradiation dans la cellule réactionnelle et le contrôle du débit de dose font de la radiolyse une méthode de synthèse particulièrement adaptée pour la co-réduction des sels métalliques ou la polymérisation de monomères. Nous avons choisi d'utiliser des mésophases hexagonales gonflées comme matrices de confinement pour induire la formation de nanostructures anisotropes. Ces mésophases hexagonales sont des systèmes quaternaires (eau salée, huile/surfactant/cosurfactant) versatiles qui permettent la synthèse de nanoobjets de différentes natures (métaux ou polymères) dans la phase aqueuse ou dans la phase organique. Le confinement procuré par ces matrices molles permet de synthétiser des nanostructures 1D, 2D ou 3D.

Le manuscrit comporte 4 chapitres :

Le premier chapitre pose les bases sur lesquelles repose cette thèse. Ce chapitre bibliographique abordera plusieurs grands thèmes. Nous passerons en revue quelques propriétés essentielles des nanoparticules métalliques, et comment elles sont affectées par la modification de la taille, de la morphologie ou de la composition. Les modes de synthèse des particules métalliques et polymères sont décrits, notamment la synthèse radiolytique particulièrement adaptée dans les matrices molles. Nous introduirons le concept de mésophase, et plus particulièrement de mésophase hexagonale, en mettant en avant les facteurs influençant sa formation.

Le second chapitre détaille les protocoles expérimentaux employés pour la synthèse des nanostructures métalliques et polymères. Une seconde partie décrit les appareils et les techniques de synthèse et de caractérisation employés pour les nanostructures.

Le chapitre III présente les résultats obtenus dans la synthèse de nanostructures métalliques à base de platine et de palladium dans la phase aqueuse des mésophases hexagonales, à travers des méthodes radiolytiques, comme le Co^{60} ou les électrons accélérés, ou à travers une méthode chimique comme l'emploi de dihydrogène gazeux. Les méthodes radiolytiques y sont particulièrement mises à l'honneur puisqu'elles permettent l'obtention de nanostructures poreuses tout à fait originales dont les applications potentielles sont conséquentes, notamment en catalyse, électrocatalyse et en radio-sensibilisation. Les résultats des premières simulations numériques sur la formation de ces nanostructures tridimensionnelles sont présentés.

Le chapitre IV décrit et discute les résultats obtenus lors du dopage de la phase organique des mésophases. Ce dopage, par des sels métalliques ou par des polymères, permet l'obtention de nanostructures à une dimension, ou nanofils. Ce type de structure est particulièrement recherché du fait de leurs propriétés fondamentales et de leurs applications technologiques potentielles.

CHAPITRE I :
CONTRÔLE DE LA FORME DES
NANOSTRUCTURES
METALLIQUES ET POLYMERES
UN TOUR D'HORIZON
BIBLIOGRAPHIQUE

I. CHAPITRE I. CONTROLE DE LA FORME DES NANOSTRUCTURES

METALLIQUES ET POLYMERES : UN TOUR D'HORIZON BIBLIOGRAPHIQUE

Le sujet principal de cette thèse est l'obtention de nanostructures de morphologie contrôlée, métalliques ou polymères, grâce en particulier à la radiolyse de matrices molles auto-assemblées dopées en précurseurs.

Ce travail de thèse est à la confluence de plusieurs domaines, entre la chimie et le monde de la physique. Nous aborderons dans ce premier chapitre le socle de connaissances nécessaires à la réalisation de ce projet ainsi que la bibliographie non exhaustive des travaux réalisés précédemment, sur lesquels nous nous sommes appuyés.

Ce premier chapitre rassemble quatre parties. La première explicite la modification des propriétés générales des nanoparticules métalliques en fonction de leur taille ou de leur composition ainsi que leurs différentes méthodes de synthèse ; l'accent est porté principalement sur la synthèse radiolytique. La seconde partie décrit la formation des nanostructures polymères. La troisième partie décrit les structures poreuses métalliques et leurs méthodes de synthèse. La dernière partie porte plus précisément sur l'une des ces méthodes de synthèse : la méthode « template » par les mésophases. La formation, la structure et l'influence de différents paramètres sur les propriétés des mésophases y sont abordées.

1.1 INTRODUCTION

1.1.1 HISTORIQUE

La production de nanoparticules jusqu'à la première moitié du XX^{ème} siècle reste très majoritairement naturelle (issue du volcanisme, des feux de forêt ou en provenance du cosmos). La production anthropique, quant à elle, apparaît peu à peu avec le développement des civilisations, mais reste longtemps cantonnée à de rares et remarquables œuvres d'art, parmi lesquelles certaines ont survécu jusqu'à notre époque et ont été soumises aux techniques d'analyses modernes.

Quelques vitraux médiévaux, des céramiques^{1,2} ainsi que certaines peintures mayas³ présentent des couleurs vives, dues à la présence de nanoparticules métalliques d'or, d'argent ou de cuivre dont la résonance plasmon se situe dans le spectre visible. La robustesse des lames damassées de quelques cimenterres musulmans seraient expliquées par la présence de nanotubes de carbone⁴ (cf. *Figure 1*).

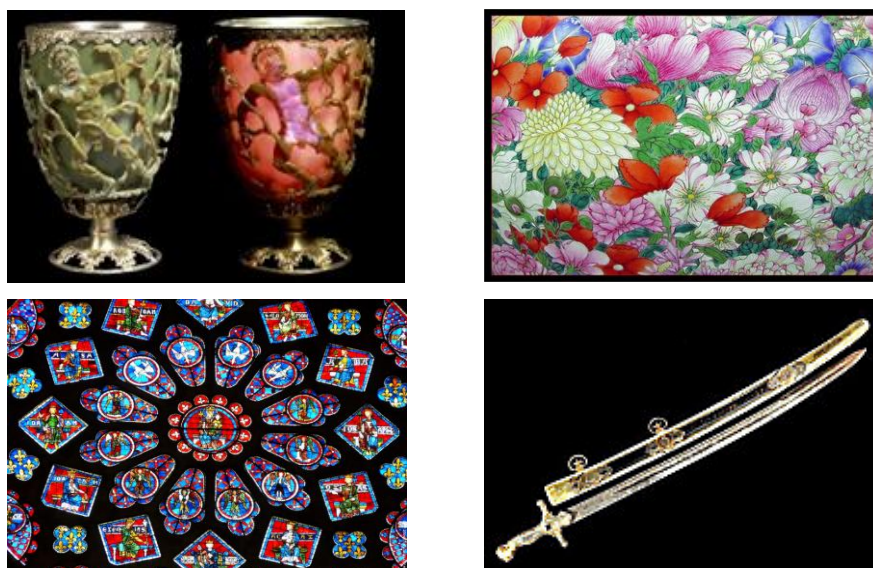


Figure 1 : En haut à gauche, coupe de Lycurgus⁵, IV^eme siècle, British Museum, En haut à droite, détail d'un vase en porcelaine, Famille rose, Fin 1700, Chine du Sud. En bas à gauche, détail de la grande rosace, Moyen-âge, Cathédrale de Chartres. En bas à droite, cimeterre musulman présentant une lame damassée.

Ce n'est qu'en 1857 que Michael Faraday reporte la première synthèse scientifique de colloïdes d'or en solution, par réduction du chlorure d'or par du phosphore blanc.⁶ La solution colloïdale est stable. Elle fut présentée au Musée de Faraday à Londres, sous la forme d'une solution de couleur rose, jusqu'à sa destruction pendant la seconde guerre mondiale.

1.1.2 DEFINITION

Le terme *nanomètre* (provenant du grec nanos « nain ») a été officialisé comme une sous-unité du mètre, en 1956. Il représente un milliardième de mètre ou 10^{-9} mètre, noté nm.

1.2 NANOSTRUCTURES METALLIQUES

1.2.1 PROPRIETES SPECIFIQUES DES NANOPARTICULES

Depuis l'avènement et le perfectionnement des techniques de caractérisation à l'échelle nanométrique, dans la seconde moitié du XX^e siècle, il est possible d'étudier des structures nanométriques comprenant de quelques dizaines d'atomes à plusieurs milliers. Sous le terme « nanoparticule », nous désignerons dans ce travail de thèse l'ensemble des particules, sphériques ou anisotropes, dont les dimensions caractéristiques sont comprises entre 1 et 100 nm. Les recherches orientées sur les nanoparticules se sont développées exponentiellement les vingt dernières années. Elles sont principalement motivées par les propriétés singulières que les

nanoparticules peuvent présenter, à la fois différentes de celles d'un atome isolé et de celles du matériau macroscopique. Ces propriétés pourraient permettre de répondre aux enjeux technologiques de demain.

Dans les paragraphes suivants, nous exposerons de manière non exhaustive quelques propriétés des nanoparticules, et notamment comment celles-ci sont affectées par la taille, la forme ou la composition de la structure.

1.2.1.1 PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES

Le nombre d'atomes contenus dans la matière considérée influence grandement les propriétés électroniques. Plusieurs publications reportent, par exemple, l'existence d'une transition entre le caractère isolant et conducteur dans les métaux nobles lorsque le nombre d'atomes augmente progressivement.^{7,8}

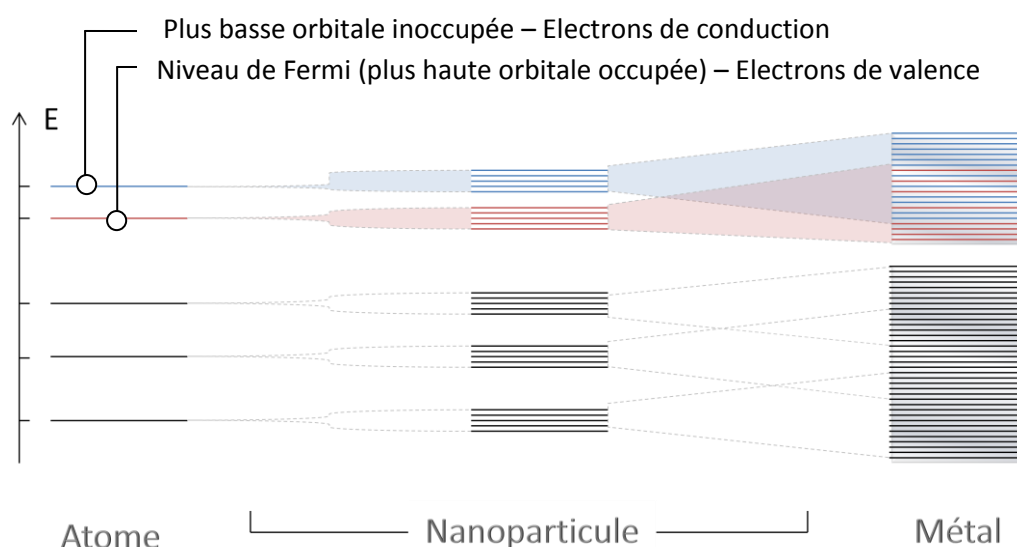


Figure 2 : Illustration de l'évolution des niveaux d'énergie dans un atome, une nanoparticule et un métal

Ce comportement est facilement compréhensible en considérant que dans l'atome isolé, les niveaux d'énergie sont discrets et quantifiés. Les électrons de conduction ont alors une énergie bien distincte des électrons de valence, le comportement est isolant (cf. Figure 2). Lorsque l'on associe progressivement de plus en plus d'atomes dans une structure, les atomes ne sont pas strictement équivalents ; les niveaux d'énergies sont légèrement déplacés, créant une multiplication des niveaux d'énergie dans la nanoparticule jusqu'à créer un continuum de niveaux d'énergie formant des

bandes à une taille macroscopique (cf. *Figure 2*). La bande de valence recouvre la bande de conduction conférant à la structure macroscopique un caractère conducteur.

1.2.1.2 PROPRIETES OPTIQUES

1.2.1.2.1 RESONANCE DE PLASMON LOCALISEE

Une propriété majeure des métaux à l'échelle nanométrique est qu'ils présentent une résonance de plasmon localisée (cf. *Figure 3*).^{9, 10} Les électrons de conduction, partagés entre tous les atomes métalliques, sont confinés dans un volume restreint, autour duquel ils oscillent. Lorsqu'ils sont excités par une onde électromagnétique de longueur d'onde adaptée, ils entrent en résonance et se mettent à osciller collectivement, entraînant une polarisation de la nanoparticule. Une charge nette apparaît à la surface de la nanoparticule et agit comme force de rappel.

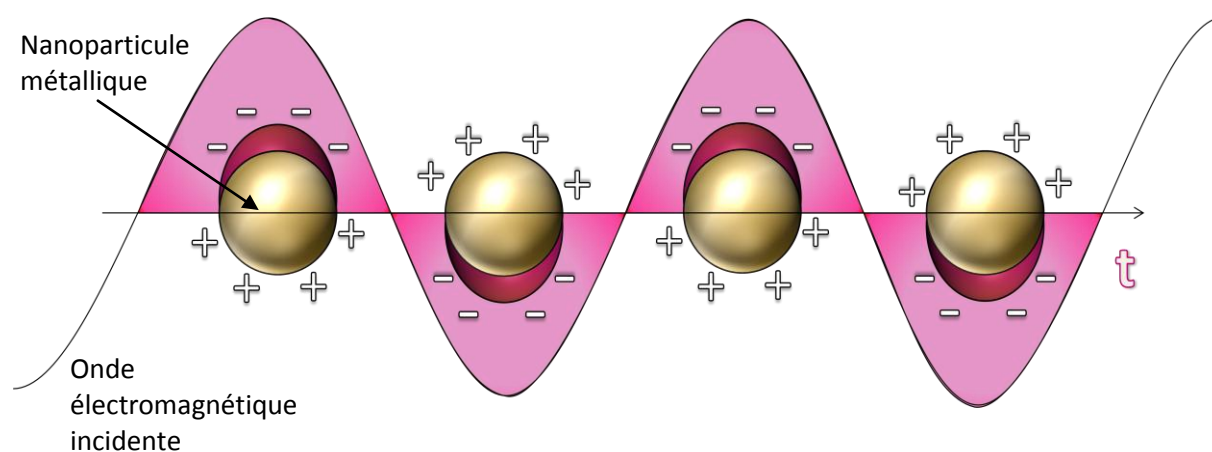


Figure 3 : Résonance de plasmon localisée

La description analytique de l'interaction d'une onde électromagnétique avec une particule sphérique a été accomplie, en 1908, dans la théorie de Lorenz-Mie.¹¹ Cette théorie permet notamment de prévoir les propriétés d'optique linéaire (l'extinction et la diffusion) d'une nanoparticule métallique sphérique. Le spectre d'absorption présente une bande caractéristique, appelée bande plasmon.

La fréquence, la largeur et le nombre de bandes plasmons dépendent de la composition, de la forme et de la taille de la nanoparticule, mais aussi de son environnement (solvant, molécules stabilisantes, distance inter-particules). Les métaux tels que l'or, l'argent ou le cuivre présentent une résonance plasmon dans le visible. Typiquement pour des nanoparticules d'or sphériques colloïdales de 20 nm de diamètre, elle se situe dans le visible autour de 520 nm, conférant à la solution une couleur rubis,

tandis que des particules d'argent sphériques de 20 nm de diamètre donnent une solution jaune qui absorbe autour de 420 nm. Les autres métaux de transition, en particulier le platine et le palladium ne présentent qu'une absorption large et peu définie avec un maximum dans l'UV.¹²

La théorie de Mie et les spectres expérimentaux sont en accord pour des tailles de particules situées entre 20 nm jusqu'au matériau macroscopique ne présentant plus de bande plasmon. Le spectre est composé de la somme des modes d'absorption et de diffusion. Avec l'augmentation de la taille des particules, des modes d'ordre supérieur deviennent prépondérants.

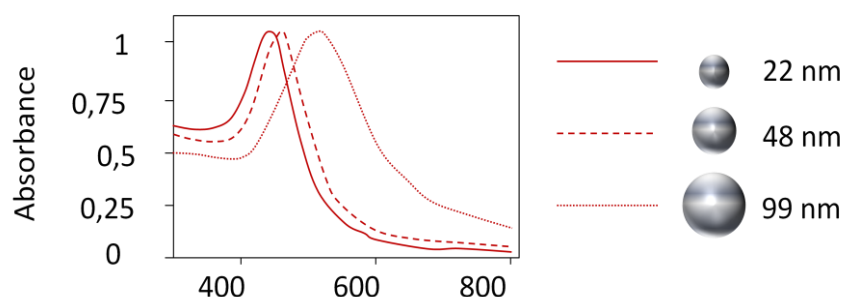


Figure 4 : Spectres UV-visible pour des nanosphères d'argent de diamètre croissant dans l'eau¹³

La bande plasmon qui en résulte se déplace progressivement vers le rouge (cf. Figure 4). De même, la largeur de la bande augmente avec la taille car la lumière ne peut plus polariser de façon homogène les nanoparticules et des effets de retardement apparaissent.¹⁴ Le spectre d'absorption dépend directement de la taille des nanoparticules, ce phénomène est appelé effet intrinsèque de taille.

La *forme des nanocristaux métalliques* est déterminante pour leurs propriétés optiques. La théorie de Mie pour les particules sphériques a été étendue aux particules cylindriques ou oblongues par Gans.¹⁵ Les particules sont alors caractérisées par leur rapport d'aspect (ratio entre la longueur et la largeur de la particule). Pour les nanobâtonnets, la résonance plasmon se scinde en deux bandes. La bande de plus haute énergie correspond à l'oscillation des électrons perpendiculairement à l'axe principal et est appelée bande transverse. La bande de plus basse énergie, située vers le rouge, est provoquée par l'excitation des électrons le long de l'axe principal, c'est la bande de résonance longitudinale. Lorsque le ratio augmente, la différence d'énergie entre les deux bandes augmente également (cf. Figure 5).

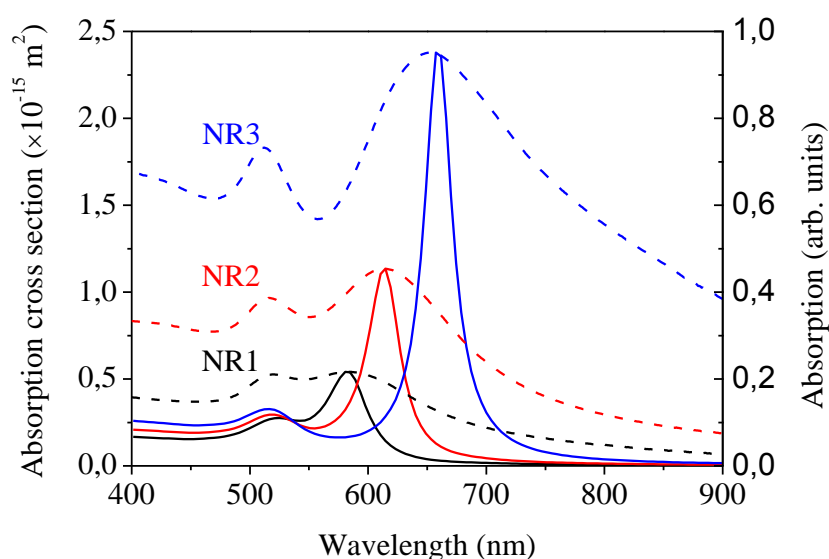


Figure 5 : Superposition des spectre d'absorption UV-visible expérimentaux (trait pointillé, échelle de droite) et simulés par la DDA (trait plein, échelle de gauche) de nano-bâtonnets d'or (NR) avec des rapports d'aspect de 1,70 en noir (NR1), 2,05 en rouge (NR2) et 2,50 en bleu (NR3).¹⁶

Pour les autres formes, rencontrées maintenant couramment dans la littérature, une série de spectres a été simulée par l'équipe de Sosa et al¹⁷ grâce à la théorie de Mie pour les nanoparticules d'argent sphériques et par la méthode de l'approximation du dipôle discret (DDA) pour les nanocristaux d'argent de forme non sphérique (cf. Figure 6).

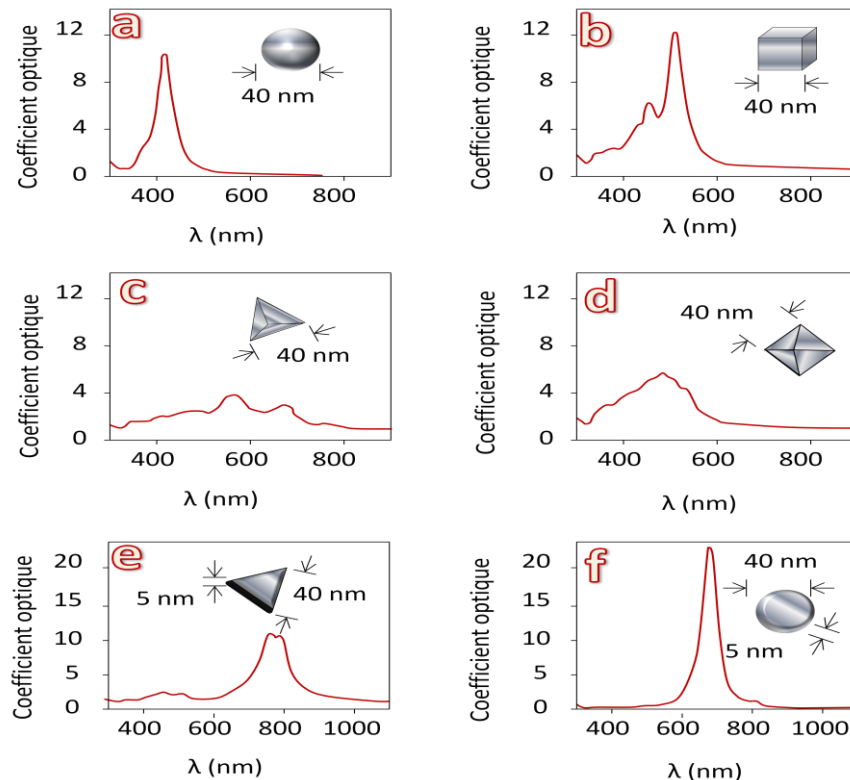


Figure 6 : Spectres UV-visible calculés de nanocristaux d'argent illustrant l'effet de forme sur les caractéristiques spectrales : a) sphère b) cube c) tétraèdre d) octaèdre e) plateau triangulaire f) pastille circulaire¹³

Pour des géométries simples, l'angle des coins et la symétrie de la forme peuvent influencer sur la polarisation de surface et donc sur la bande de résonance plasmon localisée. Le nombre de pics est corrélé avec le nombre de possibilités qu'a la densité électronique d'être polarisée.¹⁸

1.2.1.3 PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES

Les différences entre les propriétés magnétiques d'un matériau massif et de son équivalent nanométrique peuvent être particulièrement prononcées.^{19, 20, 21} Les éléments ferromagnétiques, tels que le fer, le cobalt ou le nickel voient leurs propriétés magnétiques s'intensifier avec la diminution du nombre d'atomes dans la structure, jusqu'à atteindre la taille d'un monodomaine.

Dans les systèmes confinés nanométriques, comme les nanoparticules ou les nanofils dont le diamètre ne comprend que quelques atomes, le degré de coordination et le nombre de liaisons réduits favorisent des états électroniques plus localisés, des bandes plus fines et donc des plus grandes densités d'état, conduisant parfois à des comportements magnétiques exotiques.

Plusieurs métaux nobles 4d ou 5d comme le platine, le palladium et l'or ont présenté expérimentalement des comportements ferromagnétiques lorsqu'ils sont sous la forme de nanoclusters, de fils ou même sous forme de couches atomiques bidimensionnelles, alors que leur forme macroscopique est diamagnétique ou paramagnétique.²² Des études théoriques et expérimentales ont montré qu'en deçà d'une certaine taille, les nanoparticules révèlent des moments magnétiques importants correspondant à la présence de plusieurs spins d'électrons non appariés.

Ces propriétés magnétiques sont influencées par un éventail de facteurs tels que la composition chimique, le type et le nombre de défauts, la taille et la forme de la particule, l'interaction de la particule avec la matrice ou avec d'autres particules, en plus du temps d'observation de l'échantillon et sa température.

1.2.1.4 PROPRIETES THERMIQUES

Une diminution de la taille d'une particule entraîne une diminution de la température de transition entre l'état solide et l'état liquide (température de fusion) dans la plupart des matériaux.^{23, 24}

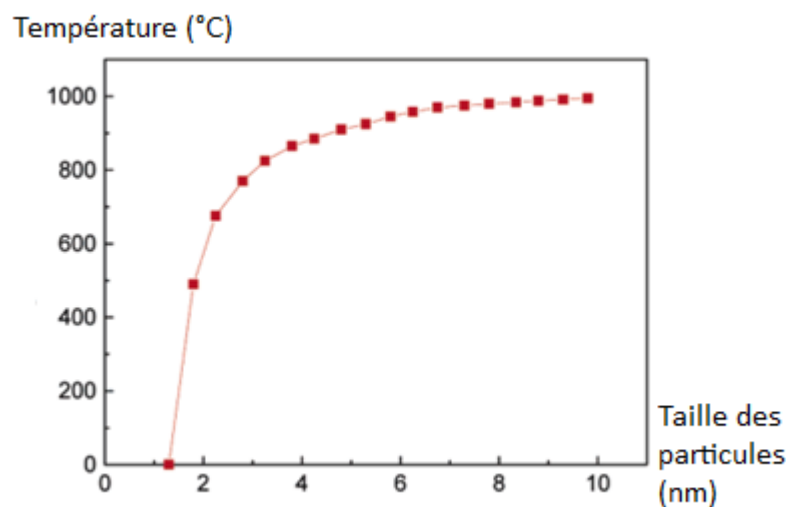


Figure 7 : Relation entre la taille d'une nanoparticule d'or et sa température de fusion¹³

Les atomes de surface ont un nombre de coordination plus bas, ils sont dans un état métastable, à un potentiel d'énergie supérieur par rapport aux atomes de cœur. Plus le nanocristal est de taille réduite, plus la contribution de l'énergie de surface à l'énergie totale du système augmente, et donc, plus la température de fusion est diminuée. Expérimentalement, il a été observé que l'origine du processus de fusion se déclenche sur les atomes de surface puis se propage de proche en proche aux autres atomes.²⁵

1.2.1.5 PROPRIETES REDOX

Les nanoparticules, même de métaux dits nobles, présentent une réactivité dans des conditions où les métaux à l'état macroscopique n'en présentent pas.

Des travaux conduits au sein du laboratoire ont montré que les clusters métalliques (d'argent ou de cuivre selon les expériences) pouvaient être réoxydés par la simple présence du solvant alors que le métal macroscopique est stable dans les mêmes conditions. J. Belloni et *al*²⁶ avaient pour la première fois émis l'hypothèse que les propriétés redox étaient corrélées à la taille de la particule.

Cette théorie a été prouvée par des études menées dans le laboratoire et par Henglein et *al.*, par radiolyse pulsée (radiolyse résolue en temps). Cette technique a permis l'observation d'espèces transitoires formées pendant la réaction, avec une durée de vie parfois très courte (10^{-12} s). L'étude du transfert électronique entre des donneurs d'électrons de potentiel connu, et des clusters de taille définie a permis de conclure à la dépendance du potentiel de réduction avec la taille du cluster. Le potentiel de réduction des clusters est inférieur à celui du métal macroscopique (cf. la courbe rouge de la Figure 8). Cette figure met en avant un comportement opposé du potentiel de réduction et du potentiel d'ionisation, respectivement pour la solution et la phase gazeuse. L'origine de cette différence repose sur l'énergie libre de solvation du cluster chargé Ag_n^+ , dans lequel l'eau assiste l'ionisation d' Ag_n . La différence entre les potentiels d'ionisation des clusters nus et solvatés diminue lorsque le nombre d'atomes augmente.

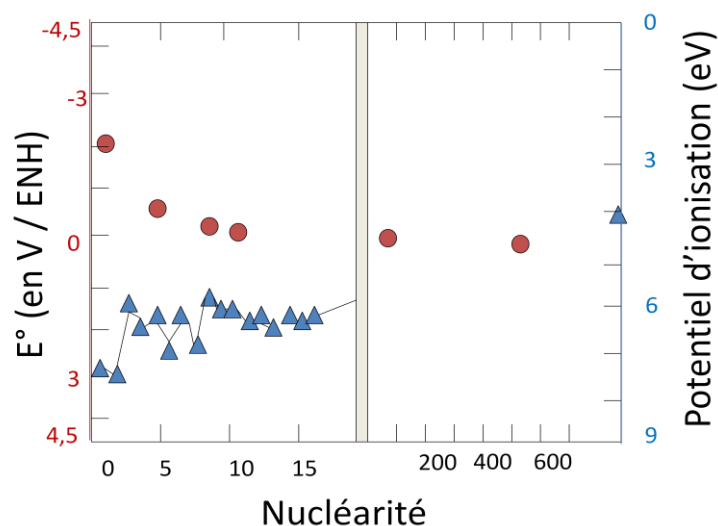


Figure 8 : Dépendance du potentiel de réduction E° des clusters d'argent dans l'eau ● et du potentiel d'ionisation des clusters d'argent en phase gazeuse ▲ en fonction de leur nucléarité. Le potentiel de réduction est exprimé par rapport à l'ENH, 4,5 eV au dessus du vide.²⁷

1.2.1.6 PROPRIETES CATALYTIQUES

1.2.1.6.1 GENERALITES

Un domaine où les nanoparticules pourraient jouer un rôle central dans la résolution prochaine des enjeux énergétiques de demain est sans aucun doute la catalyse.²⁸⁻³¹ La compréhension et la réalisation de réactions chimiques en y apportant le moins possible d'énergie possible est un enjeu primordial, comme en atteste le prix Nobel 2007 attribué à Gerhard Ertl pour ses travaux sur les mécanismes impliqués dans les réactions catalytiques.

Lorsque la taille des particules diminue, la proportion d'atomes de surface par rapport au volume augmente. Les atomes de surface, de coordination plus basse que les atomes de cœur, sont aussi plus réactifs. Cette réactivité des nanoparticules est mise à profit dans un très grand nombre de réactions catalytiques³² parmi lesquelles on peut citer les réactions d'hydrogénation,³³⁻³⁷ les couplages C-C,³⁸⁻⁴⁰ l'oxydation du CO,^{41, 42} du méthanol⁴³⁻⁴⁸ ou de l'éthanol⁴⁹⁻⁵². Cette approche de la catalyse par les nanoparticules, qui combine les avantages de la catalyse homogène, efficace et sélective, et de la catalyse hétérogène qui bénéficie du retrait aisé du catalyseur est connue sous le terme de catalyse semi-hétérogène.

1.2.1.6.2 LES PROPRIETES CATALYTIQUES DES METAUX NOBLES

1.2.1.6.2.1 LA TAILLE ET LA FORME

La taille et la forme des nanoparticules sont des facteurs essentiels de la catalyse.

Les métaux réputés nobles présentent à l'état macroscopique une inertie totale face aux réactions d'oxydation. La diminution de la taille des particules s'accompagne de changements drastiques de la réactivité. Plusieurs publications font apparaître qu'il existe une taille optimale, située entre 1 et une dizaine de nanomètres à laquelle la réaction catalytique est la plus efficace.⁵³

Par exemple, Haruta a reporté en 1987⁵⁴ une activité catalytique élevée de l'oxydation du CO par des nanoparticules d'or inférieures à 5 nm à basse température (cf. *Figure 9*)

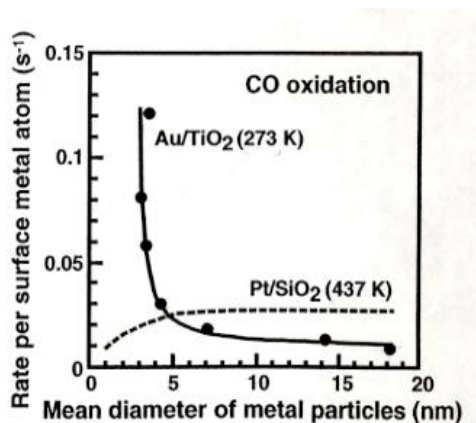


Figure 9 : Catalyse de l'oxydation du CO par des nanoparticules d'or et de platine de différentes tailles⁵⁵

Pour la même réaction catalytique, les expériences précédemment reportées avec des particules macroscopiques (au-dessus de 1 μm) ou avec d'autres métaux nobles comme le platine, nécessitent un grand apport d'énergie sous forme de chaleur.

Ces propriétés catalytiques du platine et du palladium sont exploitées dans les pots catalytiques, employés en automobile, pour le retraitement des gaz d'échappement à haute température. Cependant, il faut noter que la dépollution n'est pas effective tant que le catalyseur n'est pas encore chaud (moteur froid). Malheureusement, l'emploi de nanoparticules d'or, actives à froid, n'est pas envisageable dans les pots catalytiques car un phénomène de frittage des nanoparticules, autrement dit, l'augmentation de leur taille, se déroule avec l'augmentation de la température du catalyseur.

Les catalyseurs à base de platine, de palladium et bimétalliques sont les plus fréquemment employés dans les piles à combustible, dans les processus électro-catalytiques ou dans les pots catalytiques automobiles.

La catalyse est extrêmement dépendante de la structure de la surface. Bien sûr l'augmentation de la surface par rapport au volume en est un aspect important, c'est ce qui a été éclairé par ce premier exemple, mais il faut considérer aussi que différentes facettes ou arêtes peuvent présenter des activités catalytiques très hétérogènes. Ainsi, dans l'or et l'argent, les différences d'énergies de surfaces entre les facettes sont bien moins prononcées que dans le platine et le palladium.^{56, 57} Cette distinction expliquerait que la catalyse sur platine ou le palladium soit si sensible à l'orientation des facettes et donc à la forme de la nanoparticule.⁴⁶

Par exemple, à des tailles similaires, la publication de Narayanan⁵⁸ met en évidence l'importance de la forme de la nanoparticule sur les propriétés catalytiques. Chaque forme présente différentes proportions d'atomes de surfaces, d'arêtes ou d'atomes de coin. Ces deux derniers types d'atomes

ont un degré de coordination plus faible que leurs homologues situés sur une face, et ont une réactivité plus élevée. Et parmi les atomes sur les faces, certains plans atomiques peuvent favoriser une réaction catalytique, généralement les plans de plus haut indice cristallographique.

L'équipe de Chen et al.⁵⁹ a également étudié *l'influence de la forme* sur plusieurs types de nanopolyèdres et de multipodes monométalliques de platine en catalyse et électro-catalyse. Ils ont montré que les propriétés catalytiques ainsi que la sélectivité pouvaient être modulées de façon importante par la forme, avec une activité bien supérieure au platine commercial.

Les structures permettant de maximiser la proportion d'atomes de coins et d'arêtes par rapport au nombre d'atome total seront d'autant plus efficaces. Des études dans un vide poussé sur des surfaces métalliques ont montré que la catalyse s'effectuait à partir des défauts de la surface (marches, coins...).⁶⁰

La taille et la forme peuvent être optimisées pour augmenter l'activité catalytique. Un bon catalyseur doit également pouvoir durer dans le temps. Cette longévité peut être perturbée par une modification de la taille (par frittage), de la structure^{61, 62} (l'atmosphère environnant la particule peut modifier sa structure) ou par un phénomène d'empoisonnement. Par exemple, la catalyse de l'oxydation d'alcools par le platine conduit à la formation de CO qui s'adsorbe très fortement à la surface du catalyseur et diminue drastiquement son activité dans le temps. Il existe plusieurs moyens d'action pour gérer cette difficulté :

- L'insertion sur un support d'oxyde, tel que TiO_2 ou WO_3 , lequel permet l'adsorption et l'oxydation du CO en CO_2 . Par exemple, pour la réaction de l'oxydation du CO par les nanoparticules d'or, SiO_2 est relativement inerte pendant la réaction catalytique⁶³ en comparaison avec d'autres oxydes, comme TiO_2 , qui permettent d'augmenter fortement l'activité catalytique des nanoparticules métalliques.⁶⁴ L'activité catalytique d'oxydation du CO par des particules d'or déposées sur TiO_2 est supérieure à celles sur SiO_2 , en raison de l'activation bien plus efficace des molécules de dioxygène par TiO_2 .
- La réalisation d'alliages multi-métalliques, permettant par exemple une désorption plus aisée des produits et une activation du dioxygène accrue.

1.2.1.6.3 LES PROPRIETES CATALYTIQUES DES ALLIAGES

Les *nanoparticules de platine-palladium* concentrent de nombreux travaux de recherche. Afin de synthétiser un nano-objet le plus efficace possible, il est important de d'étudier l'effet de la taille, la composition et de la structure sur les propriétés catalytiques. L'équipe de Guisbiers et al. a étudié

d'un point de vue thermodynamique *le rôle de la taille et de la forme* d'une nanoparticule bimétallique Pd/Pt sur les propriétés catalytiques.⁶⁵ Comme attendu, les propriétés catalytiques diminuent rapidement avec l'augmentation de la taille des particules. Thermodynamiquement, la structure la plus stable est un cœur riche en platine entouré d'une coquille riche en palladium.

1.2.2 LES NANOPARTICULES BIMETALLIQUES

1.2.2.1 UN PEU D'HISTOIRE

Depuis des millénaires, l'histoire des civilisations est profondément imbriquée avec les progrès technologiques successifs réalisés. Différentes périodes de civilisations sont ainsi nommées par le nom du métal qui a joué un rôle prépondérant dans leur développement : l'âge de bronze (~ -3000 av. JC, mélange de 90 % de Cu et de 10 % de Sn), suivi par l'âge de fer (~ -1200 av. JC). La réalisation et l'utilisation d'alliages n'est donc pas récente et remonte à l'antiquité. Plus tard l'acier (mélange de 99% de Fe et de 1% de C) joue un grand rôle dans la révolution industrielle du XIXe siècle. Les hommes ont ainsi appris au cours du temps à mélanger plusieurs métaux pour améliorer leurs propriétés comme la résistance, la ductilité, ou la malléabilité, comme c'est particulièrement le cas dans l'or 18 carats (mélange de 75% Au, 12,5% Ag, et 12,5% Cu).

Aujourd'hui, la nanoscience et les nanotechnologies viennent ajouter un nouveau segment à l'étude des métaux et de leurs alliages, cette fois à l'échelle nanométrique.

1.2.2.2 GENERALITES SUR LES BIMETALLIQUES

Les structures multimétalliques peuvent adopter plusieurs conformations homotopiques. Autrement dit, il existe plusieurs distributions possibles des atomes dans une nanoparticule :

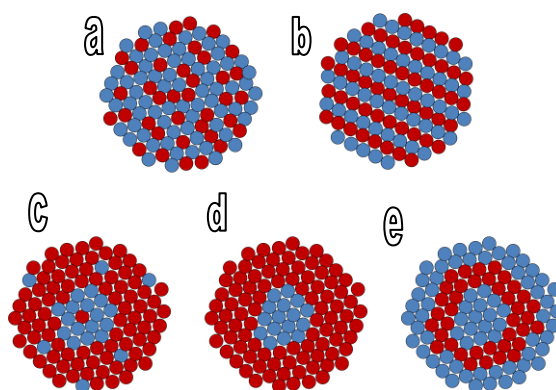


Figure 10 : Illustration de coupe de nanoparticules bimétalliques présentant les structures les plus communes : a) et b), alliages plus ou moins organisés, c) ségrégation partielle, d) ségrégation cœur-coquille, e) multicouche

Les nanomatériaux bimétalliques concentrent particulièrement l'attention, du fait de leurs propriétés (électriques, optiques, catalytiques, magnétiques, etc.) qui diffèrent de celles des structures monométalliques. Les nanoparticules bimétalliques présentent souvent une activité, une sélectivité et une stabilité accrue.⁶⁶

1.2.3 LES METHODES DE SYNTHÈSE DES NANOSTRUCTURES METALLIQUES

1.2.3.1 PHOTOCIMIE, METHODES CHIMIQUES & AUTRES

Les propriétés exacerbées des nanoparticules métalliques sont très fortement influencées par des effets de taille, de morphologie et de composition, comme nous l'avons reporté dans le *Paragraphe 1.2.1*. Cette dépendance a motivé le développement d'une pléthore de méthodes de préparation permettant l'obtention d'une grande variété de nanoparticules, dont quelques-unes sont présentées ci-après.

On distingue les méthodes « *top-down* », dans laquelle on part de matériaux massifs que l'on cherche à réduire en composés de plus en plus fins, des méthodes « *bottom-up* » dans lesquelles on part de briques élémentaires les plus petites possibles, telles que des atomes ou des molécules, qui s'assemblent pour former progressivement une nanoparticule.

1.2.3.1.1 APPROCHE TOP-DOWN

L'une des voies les plus communes de l'approche « *top-down* » est le *dépôt physique en phase vapeur (PVD)*. Ce procédé repose sur l'éjection de particules en phase vapeur à partir d'un matériau massif sublimé. La sublimation résulte d'une élévation importante de température grâce à des résistances électriques ou, plus localement par des faisceaux incidents énergétiques, tels que les lasers. Les particules éjectées sont déposées sur un substrat dont le recouvrement est contrôlé. Cette méthode permet la synthèse d'une faible quantité de nanoparticules monométalliques⁶⁷ ou bimétalliques⁶⁸ de grande pureté.

1.2.3.1.2 APPROCHE BOTTOM-UP

Les procédés d'élaboration fondés sur l'approche « *bottom-up* » emploient des précurseurs métalliques, tels des sels métalliques ou des complexes organométalliques, pour la synthèse des nanoparticules. Parmi ces précurseurs, certains présentent des métaux de transition à des valences nulles, auquel cas, la décomposition des complexes engendre l'agrégation des atomes en particules.^{69, 70} Cependant, le plus souvent, le sel métallique contient un atome oxydé qu'il convient de réduire pour la formation de nanostructures. La réduction des sels métalliques peut être produite :

- par l'addition d'un agent réducteur dans le milieu

Les travaux précurseurs de Turkevitch ont conduit à l'obtention de nanoparticules d'or sphériques, par la réduction de sels d'or en présence de *citrate*, un réducteur faible qui a l'avantage de jouer également le rôle d'agent stabilisant.⁷¹ La taille de ces nanoparticules sphériques est contrôlable en fonction de paramètres tels que la température ou le rapport réducteur/sels métalliques.

D'autres réducteurs sont couramment employés tels que le *borohydrure de sodium* NaBH_4 , un réducteur fort qui permet de réaliser des nanoparticules de taille très réduite, comme dans la synthèse de Brust⁷², l'*hydrazine* N_2H_4 ⁷³...

Enfin, des gaz présentant un caractère réducteur peuvent également être employés, tels que le *dihydrogène* H_2 ⁷⁴⁻⁷⁶ ou le monoxyde de carbone CO ⁷⁷.

- par une méthode électrochimique dans laquelle on impose un potentiel réducteur^{78, 79} permettant une réduction du sel métallique.
- par une méthode sonochimique dans laquelle la réduction est réalisée par l'application d'un champ d'ultra-sons^{80, 81}
- par photochimie, dans laquelle l'exposition à des photons UV-visibles permet la création de radicaux réducteurs^{82, 83}

Ces méthodes, malgré leur relative simplicité d'utilisation, présentent un inconvénient commun : la réduction des sels métalliques ne s'effectue pas uniformément dans l'ensemble du milieu. Le front de progression du réducteur se déplace progressivement, entraînant parfois une polydispersité des nanoparticules.

C'est pourquoi, des équipes se sont tournées vers la synthèse de nanoparticules par les méthodes radiolytiques, permettant de créer des radicaux réducteurs uniformément dans le milieu.

Dans l'ensemble des méthodes bottom-up, l'agrégation des atomes métalliques doit être régulée : le milieu dans lequel s'effectue la réduction, quel qu'il soit, doit contenir une molécule permettant la stabilisation de la nanoparticule. La présence d'une telle molécule est nécessaire pour éviter un phénomène d'agrégation non contrôlé entre les nanoparticules, mais aussi parfois pour orienter leur croissance. A titre d'exemple, on peut citer les très nombreuses synthèses de nanoparticules métalliques réalisées dans des microémulsions, notamment par les groupes de Boutonnet⁸⁴⁻⁸⁶ et de Pileni^{87, 88}. La taille des microémulsions impacte la taille finale des nanoparticules. Les nanoparticules synthétisées peuvent être aussi bien monométalliques (Pt, Pd, Rh, Au) que bimétalliques⁸⁹.

Au cours de cette thèse, la synthèse de nanoparticules et nanostructures métalliques a été principalement réalisée par la méthode radiolytique, qui va être particulièrement décrite dans la partie suivante.

1.2.3.2 LES RAYONNEMENTS IONISANTS, FOCUS SUR LA RADIOLYSE

Les *rayonnements de forte énergie*, dits ionisants, sont caractérisés par l'interaction de photons ou de particules accélérés avec la matière, se traduisant par une succession d'événements et de dépôts d'énergie. Les rayonnements ionisants les plus fréquemment utilisés sont les photons (rayons X ou rayons γ -pour le ^{60}Co , les photons ont des énergies de 1,17 et 1,33 MeV-), les électrons ou les ions accélérés (par exemple Hélium $^4_2\text{He}^+$, Carbone $^{12}_6\text{C}^{6+}$, Fer $^{56}_{26}\text{Fe}^{25+}$). La radiolyse se définit comme l'interaction des rayonnements ionisants avec la matière.⁹⁰

1.2.3.2.1 PRINCIPE & PARAMETRES IMPORTANTS

Quel que soit le régime radiolytique, continu ou impulsif, et la source du rayonnement, l'irradiation est caractérisée par plusieurs grandeurs : la dose, le débit de dose, le transfert d'énergie linéique, et le rendement radiolytique.

- La *dose* représente la quantité d'énergie totale absorbée par l'échantillon. Elle s'exprime en gray (Gy) ou en joules par kilogramme (J.kg^{-1}) avec $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J.kg}^{-1}$.
- Le *débit de dose* indique l'intensité avec laquelle l'échantillon est irradié, il est donné en gray par unité de temps. A titre d'exemple, la source panoramique de ^{60}Co utilisée lors de ce travail de thèse permet d'irradier dans une fourchette de débit de dose située entre 100 et 1900 Gy.h^{-1} . Ces valeurs ont été déterminées par une dosimétrie de Fricke dont le principe et la mise en œuvre est détaillée en *Annexe 2*.
- Le *transfert d'énergie linéique* (TEL) est défini comme la perte d'énergie que subit la particule par unité de longueur. Cette perte d'énergie n'est pas uniforme, elle augmente proportionnellement au ralentissement de la particule. Le TEL dépend de la densité du milieu, du type de rayonnement ainsi que de l'énergie cinétique initiale de la particule. Il s'exprime en $\text{keV.}\mu\text{m}^{-1}$. Dans l'eau avec le ^{60}Co , le TEL est faible ($0,23 \text{ keV.}\mu\text{m}^{-1}$ d'après la référence ⁹¹).
- Le *rendement radiolytique* G est défini comme le nombre de molécules disparues ou formées pour une dose d'énergie absorbée et s'exprime en mol.J^{-1} . Il dépend du TEL, du pH en solution aqueuse, de la température et de la composition de la solution. Sa détermination expérimentale est détaillée dans le *Chapitre II, Paragraphe 2.2.1.1.3*

Un rayonnement ionisant a comme caractéristique majeure de ne pas être absorbé sélectivement par un type de molécule ou d'atome mais d'être reçu en fonction de l'abondance relative dans le milieu. Dans le cas d'un solvant contenant un soluté, les molécules de solvant sont largement majoritaires par rapport aux molécules de soluté. Les effets de la radiolyse s'exerceront surtout sur le solvant et seront négligeables sur le soluté (*effet direct*). C'est pourquoi la radiolyse des solvants est particulièrement importante pour comprendre la formation des nanostructures induites par radiolyse. En effet, les radicaux et les électrons solvatés issus de la radiolyse du solvant permettent la réduction des sels métalliques ou la polymérisation des monomères par *effet indirect*.

Dans cette thèse, les systèmes étudiés reposent sur l'utilisation de deux solvants principaux, l'eau et le cyclohexane dont les comportements sous irradiation sont détaillés dans les paragraphes suivants.

1.2.3.2.2 LA RADIOLYSE DE L'EAU

Le processus de radiolyse peut être segmenté en trois étapes successives : physique, physico-chimique et chimique (cf. *Tableau 1*).

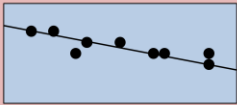
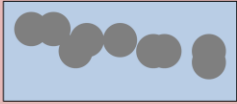

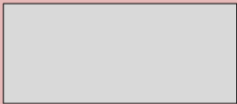
| Temps (s) | Description de l'évènement | Etape | Représentation schématique |
|------------|---|------------------|---|
| 10^{-16} | Excitation et ionisation $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}^*$ (I.1) $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}^{*+} + \text{e}^-$ (I.2) | Physique |  |
| 10^{-14} | Réactions du radical cation H_2O^{*+} $\text{H}_2\text{O}^{*+} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^*$ (I.3) $\text{H}_2\text{O}^{*+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}^*$ (I.4) Réactions de désexcitation de H_2O^* $\text{H}_2\text{O}^* \longrightarrow \text{H}^* + \text{OH}^*$ (I.5) $\text{H}_2\text{O}^* \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + h\nu$ (I.6) Thermalisation de l'électron $\text{e}^- \longrightarrow \text{e}^-_{\text{th}}$ (I.7) | Physico-Chimique |  |
| 10^{-13} | Solvatation de l'électron $\text{e}^-_{\text{th}} \longrightarrow \text{e}^-_{\text{aq}}$ (I.8) | | |
| 10^{-12} | Réactions intra-grappes : recombinaisons et dimérisations $\text{H}^* + \text{H}^* \longrightarrow \text{H}_2$ (I.9) $\text{OH}^* + \text{OH}^* \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ (I.10) $\text{H}^* + \text{OH}^* \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ (I.11) $\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{OH}^* \longrightarrow \text{OH}^-$ (I.12) $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-_{\text{aq}} \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (I.13) $\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{H}^* + \text{H}_2\text{O}$ (I.14) | Chimique |  |
| 10^{-10} | Réaction des espèces primaires avec un soluté concentré | | |
| 10^{-8} | Réaction des espèces primaires avec un soluté dilué après diffusion $\text{S} + \text{e}^-_{\text{aq}} \text{ (ou } \text{H}^*, \text{OH}^*, \text{H}_2\text{O}_2) \longrightarrow \text{S}^+ + \dots$ (I.15) | |  |

Tableau 1 : Irradiation de l'eau d'après ⁹⁰.

1.2.3.2.2.1 ÉTAPE PHYSIQUE

Lorsqu'une un photon ou une particule très énergétique (photons X, γ ou électrons accélérés) traverse un milieu, ceci provoque l'*excitation et l'ionisation* de molécules, principalement des molécules d'eau majoritaires dans le milieu, (Équations 1.1 et 1.2) non uniformément le long de la trace. L'ionisation des molécules a lieu le plus souvent à partir d'états « superexcités », c'est-à-dire dont l'énergie est supérieure au potentiel d'ionisation. Ce surplus d'énergie se partage entre le radical cation H_2O^{*+} , sous forme d'énergie d'excitation résiduelle, et l'électron secondaire e^- , sous forme d'énergie cinétique. La molécule d'eau excitée est notée H_2O^* .

Les espèces formées lors de l'étape physique, H_2O^* , H_2O^{*+} et $\text{e}^-_{\text{secondaire}}$, sont instables et vont réagir rapidement entre elles et avec les molécules environnantes lors de l'étape physico-chimique.

1.2.3.2.2.2 ÉTAPE PHYSICO-CHIMIQUE

L'*électron secondaire*, avec une grande énergie cinétique, diffuse à son tour dans le milieu, cédant au passage de l'énergie à travers des collisions élastiques ou inélastiques et sous forme d'émissions radiatives, représentant de 0,15 à 1,3 % de l'énergie⁹², issues du rayonnement de freinage et de l'effet Cerenkov. Un modèle couramment utilisé consiste à admettre que la trajectoire d'un électron rapide est jalonnée de petits volumes, appelés « grappes », où prennent place les dépôts d'énergie sous forme d'excitation ou d'ionisations d'autres molécules. Ces grappes sont créées de façon inhomogène autour de la trace de l'électron rapide et ne contiennent chacune qu'une ou deux paires d'ions et de une à trois molécules excitées. Le ralentissement de l'électron au fil des collisions finit par provoquer sa thermalisation puis dans un second temps, les molécules diélectriques environnantes s'orientent, pour conduire à l'électron solvaté. (*Équations 1.7 et 1.8*). Cette espèce, notée e^-_{aq} , a été découverte en 1962 lors d'expériences d'absorption transitoire en radiolyse pulsée.⁹³ Dans l'eau, l'électron solvaté a un maximum d'absorption à 720 nm avec $\epsilon = 22500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.^{90, 94} Grâce à ses propriétés d'absorption, sa création ou sa disparition peuvent être quantifiées avec précision au sein d'un grand nombre de solvant. C'est une espèce thermodynamiquement stable mais avec une durée de vie limitée du fait de sa très grande réactivité chimique, comme la plupart des radicaux. Ainsi, sa disparition au sein d'un milieu représente une preuve tangible d'une réaction mettant en jeu un transfert électronique.

Le *radical cation* $H_2O^{+ \bullet}$ peut réagir avec une autre molécule d'eau conduisant à la formation d'un radical hydroxyle et d'un ion hydronium H_3O^+ (*Équation 1.3*) ou avec un électron énergétique pour former une molécule d'eau excitée. (*Équation 1.4*)

La désexcitation d'une *molécule d'eau excitée* H_2O^* se réalise, soit par rupture homolytique (*Équation 1.5*) soit dans une bien moindre mesure, par émission radiative (*Équation 1.6*).

1.2.3.2.2.3 ÉTAPE CHIMIQUE

Les espèces formées lors de l'étape physico-chimiques, principalement l'électron solvaté, l'ion hydronium H_3O^+ et les radicaux H^\bullet et OH^\bullet , ne sont pas encore réparties de manière homogène dans tout le milieu, elles sont encore localisées à l'intérieur des grappes. Les réactions sont alors intra-grappes lors de l'étape hétérogène. Puis, avec la diffusion des espèces, surviennent les réactions inter-grappes vers un milieu homogène.

Étape hétérogène

Dans les grappes, où la concentration en espèces radiolytiques est importante, des réactions de dimérisation radicalaire (*Équations 1.9 et 1.10*) et de recombinaisons (*Équations 1.11 à 1.14*)

s'opèrent jusqu'à former des espèces, principalement H_2O_2 , H_2 , OH^- , H_3O^+ , OH^\bullet , H^\bullet et e^-_{aq} , appelées « espèces primaires ».

| Espèce formée | e^-_{aq} | H^\bullet | OH^\bullet | H_2 | H_3O^+ | H_2O_2 |
|--|---|--|---|--------------|------------------------|------------------------|
| Rendement radiolytique G (en $\mu\text{mol.J}^{-1}$) ^{90, 95} | 0,28 | 0,062 | 0,28 | 0,047 | 0,28 | 0,073 |
| Rendement radiolytique G (en mol.100 eV^{-1}) | 2,63 | 0,55 | 2,72 | 0,45 | | 0,068 |
| Potentiel redox (en V/ENH) ⁹⁶ | $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{e}^-_{\text{aq}})$ -2,87 | $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}^\bullet)$ -2,3 | $E^\circ(\text{OH}^\bullet/\text{H}_2\text{O})$ 2,76 | | | |

Tableau 2 : Rendements radiolytiques de la formation des espèces primaires formées pendant la radiolyse de l'eau avec le ^{60}Co avec un transfert d'énergie linéique (TEL) faible.

Étape homogène

Ces espèces diffusent ensuite uniformément dans le milieu et continuent à réagir selon les réactions de l'étape hétérogène. Le système évolue en une cascade de réactions qui aboutissent à la formation des espèces les plus stables (Équation 1.15).

1.2.3.2.2.4 ÉVOLUTION DU RENDEMENT RADIOLYTIQUE EN FONCTION DU TEL, DU PH, DE LA CONCENTRATION EN SOLUTES

Le rendement radiolytique est largement influencé par plusieurs paramètres comme le transfert d'énergie linéique (TEL), le pH ou la concentration en solutés dans le milieu.

Plus le TEL augmente, plus le dépôt d'énergie augmente le long de la trace de la particule ionisante. La densité de radicaux créés est alors élevée, renforçant la probabilité de leur recombinaison radicalaire. Plus le TEL augmente, plus le rendement des espèces radicalaires (H^\bullet , OH^\bullet , e^-_{aq}) diminue au détriment de la formation de produits moléculaires (H_2 , H_2O_2 ...).

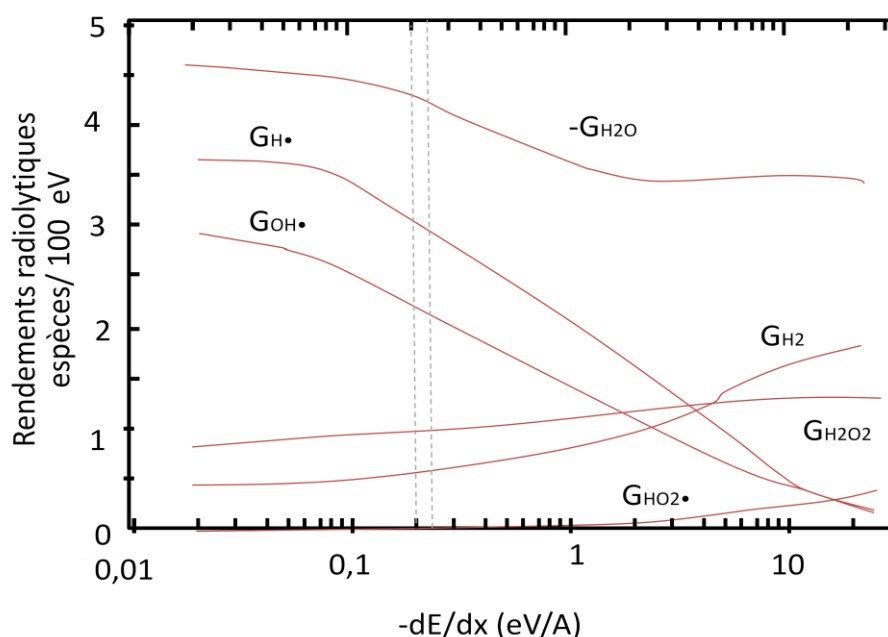


Figure 11: Évolution des rendements radiolytiques des différentes espèces issues de la radiolyse de l'eau en fonction du TEL

Le TEL des rayonnements employés lors de cette thèse est faible : $0,20 \text{ keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ pour le rayonnement gamma et $0,23 \text{ keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ pour les électrons accélérés.⁹⁷ On peut donc considérer que les rendements radiolytiques des espèces créées par les deux méthodes sont très voisins.

En présence d'un soluté S qui réagit avec un radical R^\bullet pour conduire à un produit P, la production des produits moléculaires issus de la recombinaison des radicaux est diminuée, inversement proportionnellement à l'affinité du soluté avec le radical.⁹⁷ Plus la concentration en soluté augmente, plus le radical est capté rapidement pour former le produit P, au détriment de la recombinaison avec un autre radical.⁹⁸

1.2.3.2.3 LA RADIOLYSE DES HYDROCARBURES

La radiolyse des solvants hydrocarbonés repose sur les mêmes principes de bases que dans les solvants polaires, à savoir que l'interaction du solvant avec une particule très énergétique conduit à la formation d'un état électroniquement excité. La molécule excitée retombe à son état fondamental par conversion interne ($\sim 10^{-12} \text{ s}$) à travers des échanges inter-systèmes, des transferts d'énergie, des émissions radiatives ou par une rupture de liaison...^{99, 100, 101}

Les composés aromatiques sont bien plus résistants à l'irradiation que les solvants alcanes ou alcènes car l'énergie d'excitation est partagée entre tous les électrons π . L'énergie n'est donc plus localisée suffisamment pour provoquer une rupture de liaison.

Les mésophases irradiées lors de ce travail de thèse sont des systèmes quaternaires (eau, cyclohexane, surfactant et co-surfactant). Le cyclohexane présente un comportement sous radiolyse relativement simple et bien étudié, particulièrement par Laverne et *al.* de l'Université de Notre-Dame (États-Unis).¹⁰²⁻¹⁰⁵ La molécule étant cyclique, les ruptures de liaisons C-C sont minoritaires en regard des coupures de liaisons C-H.⁹⁹ La Figure 12 présente les réactions issues de la radiolyse du cyclohexane.

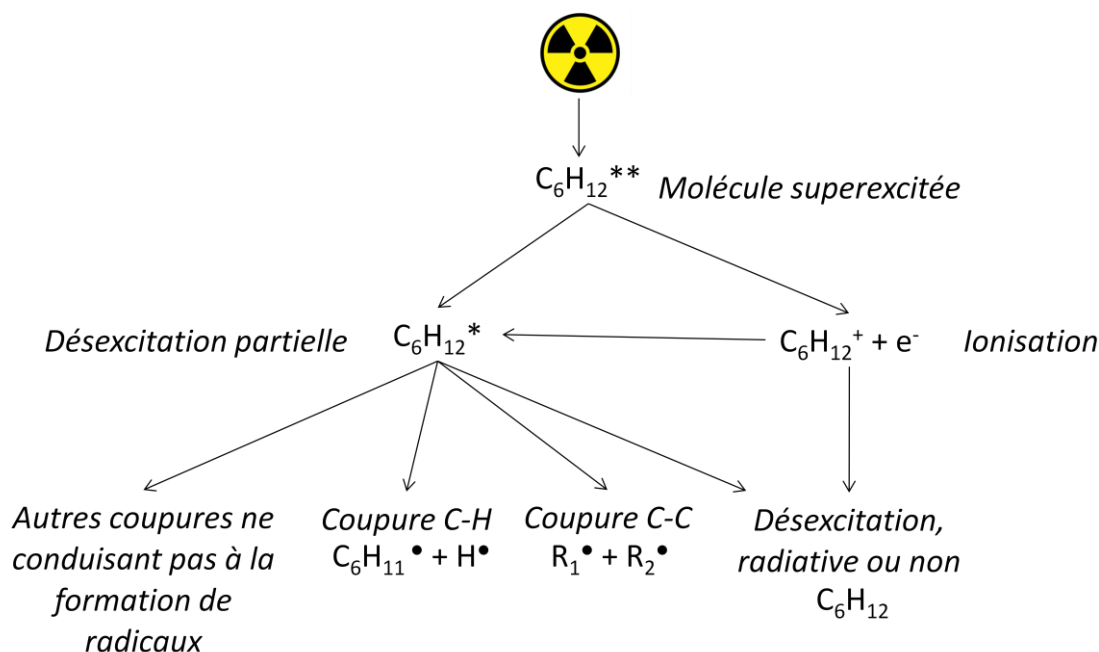


Figure 12 : Réactions primaires issues de la radiolyse du cyclohexane¹⁰⁰

Le rendement radiolytique dans les solvants organiques est bien plus faible que dans l'eau ou dans d'autres solvants polaires car la plupart des électrons secondaires et des radicaux ont tendance à se recombiner rapidement avec un cation d'une paire d'ion. Ainsi, le rendement radiolytique des radicaux libres disponibles pour la formation de nanostructures dans le cyclohexane est seulement de l'ordre de $0,015 \mu\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$.¹⁰⁰ Par contre, le rendement radiolytique des espèces issues de la recombinaison radicalaire (H_2 , cyclohexène et bicyclohexyl) est relativement important.¹⁰⁰

| Espèce formée | Radicaux libres | H ₂ | Cyclohexène C ₆ H ₁₀ | Bicyclohexyl (C ₆ H ₁₁) ₂ |
|--|-----------------|----------------|---|--|
| Rendement radiolytique G (en $\mu\text{mol.J}^{-1}$) | 0,015 | 0,58 | 0,33 | 0,18 |

Tableau 3 : Rendement radiolytique des espèces issues de la radiolyse du cyclohexane

Le rendement radiolytique des produits comprenant moins de six atomes de carbone est très faible, ce qui confirme que la rupture C-C est relativement rare dans les composés cycliques et à fortiori dans le cyclohexane.

1.2.3.2.4 IRRADIATION DES SURFACTANTS ET DES MOLECULES STABILISANTES

L'étude de l'irradiation par un rayonnement ^{60}Co de solutions diluées de surfactants (SDS, CTAC, POE) montre une diminution de la tension de surface, corrélée à la destruction progressive du surfactant.¹⁰⁶ L'irradiation est d'ailleurs une méthode envisagée pour le retraitement des eaux usées.

Il est à noter que la concentration en surfactants employée dans nos systèmes mésophasiques est importante : $[\text{C}] = 1,4 \text{ mol.L}^{-1}$. On ne peut donc plus l'aborder uniquement comme un soluté dilué, et il faut envisager un effet direct du rayonnement, en plus de l'effet indirect.¹⁰⁷ L'effet direct conduit à la formation d'électrons solvatés et de radicaux (dont H^\bullet).

Les effets indirects sur le surfactant restent minimes dans nos expériences car les radicaux issus de la radiolyse du solvant réagissent préférentiellement avec les sels métalliques. Des expériences menées au laboratoire, dans la thèse de Wafa Abidi,⁹⁵ ont montré que dans une solution contenant une forte concentration d'acide polyvinylique (PVA à 0,5M) et des sels métalliques, ces derniers se réduisent dans un premier temps, puis si le temps d'irradiation est prolongé, alors seulement le monomère se met à polymériser, permettant la formation d'aérogels.

1.2.3.2.5 PRESENCE DE SOLUTES/ IRRADIATION DE SOLUTIONS

1.2.3.2.5.1 REDUCTION DES SELS METALLIQUES

Un large panel de nanoparticules mono- et bimétalliques¹⁰⁸⁻¹¹⁴ ou semi-conducteurs¹¹⁵ a été synthétisé au Laboratoire de Chimie-Physique (LCP) par la méthode de radiolyse continue. Le rayonnement gamma est une méthode efficace qui permet de synthétiser *in situ* des nano-objets en solution¹¹⁰ ou sur support (silice¹¹¹, alumine¹¹⁶, zéolites¹¹⁷, micelles^{16, 118}, mésophases^{52, 119-125}, membranes, etc.), sans ajout de réactif supplémentaire car les espèces réductrices sont issues de la radiolyse du solvant. La radiolyse pulsée, quant à elle, permet d'étudier les processus de réduction et les premières étapes de nucléation/ croissance.¹⁰⁸

Au cours de cette thèse, l'accent a été porté sur la synthèse de nanostructures métalliques et polymères résultantes d'une *irradiation gamma continue*.

Pour la synthèse de nanoparticules métalliques, les milieux irradiés contiennent des sels métalliques, qui peuvent être solubilisés dans différents solvants, en général dans l'eau ou l'alcool, en présence de ligands, de polymères ou de surfactants qui limitent ou orientent la croissance des clusters pendant leur formation.¹¹⁰

En solution, les sels métalliques utilisés sont généralement dissouts à des concentrations de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-2} mol.L⁻¹, formant une solution diluée. L'irradiation d'une telle solution peut être approximée à celle de la radiolyse du solvant, les ions métalliques étant réduits par effet indirect grâce aux espèces réductrices issues de la radiolyse du solvant, durant la phase chimique homogène. En mésophase, les concentrations peuvent être plus élevées, elles varient de $2,5 \cdot 10^{-3}$ à $8 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹.

La réduction radiolytique des cations métalliques M^{n+} est réalisée majoritairement par les électrons solvatés et les radicaux H^\bullet (dans le cas d'une radiolyse dans l'eau) qui ont un potentiel d'oxydo-réduction très négatif, respectivement $E^\circ(H_2O/e^-_{aq}) = -2,87$ V/ENH et $E^\circ(H^+/H^\bullet) = -2,3$ V/ENH. Leur potentiel de réduction au pH considéré (cf. *Figure 13*) est inférieur à celui du métal. De ce fait, la radiolyse permet la réduction de métaux difficilement réductibles par voie chimique (tels que le fer¹²⁶, le cobalt¹²⁷, le nickel^{116, 128}).

Cependant, il faut être vigilant à différencier le potentiel de réduction d'un métal à l'état macroscopique et à l'état nanométrique. Comme mentionné dans l'introduction sur les nanostructures avec l'exemple de l'argent, un ion métallique en solution peut avoir un potentiel de réduction bien inférieur à celui du métal massif.^{26, 100, 129, 130}

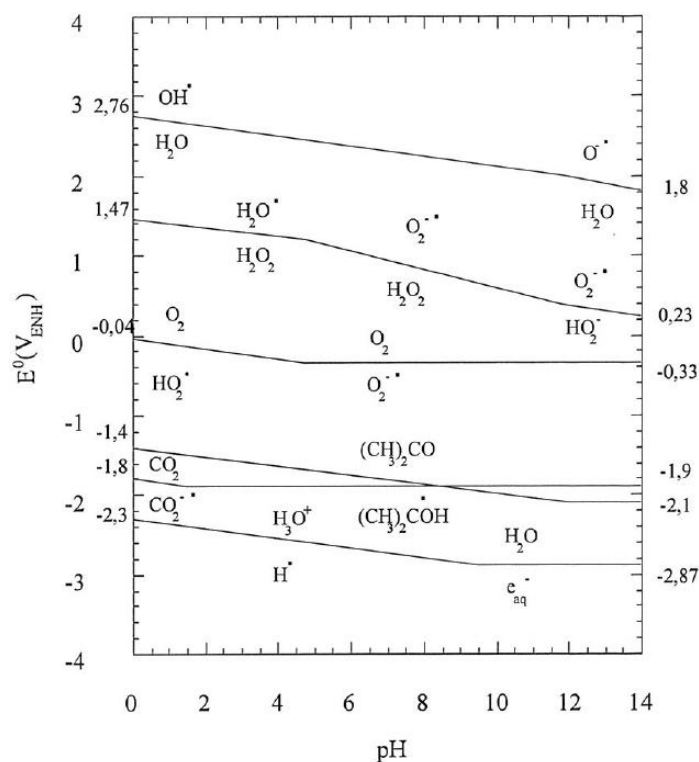
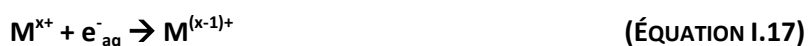


Figure 13 : Potentiels redox des espèces radicalaires formées pendant la radiolyse de l'eau en fonction du pH du milieu

Les espèces réductrices (électrons solvatés et radicaux) sont produites de manière homogène dans le milieu, ce qui conduit à une réduction avec une nucléation homogène (cf. Figure 14).



Les sels métalliques généralement initialement (multi)chargés sont réduits jusqu'à la valence zéro par une succession de réactions, incluant généralement la dismutation de valences intermédiaires.¹³¹

Le mécanisme de ces réactions a été particulièrement étudié en radiolyse pulsée, dans le cas de nombreux ions métalliques, libres ou complexés.^{28, 108, 132}

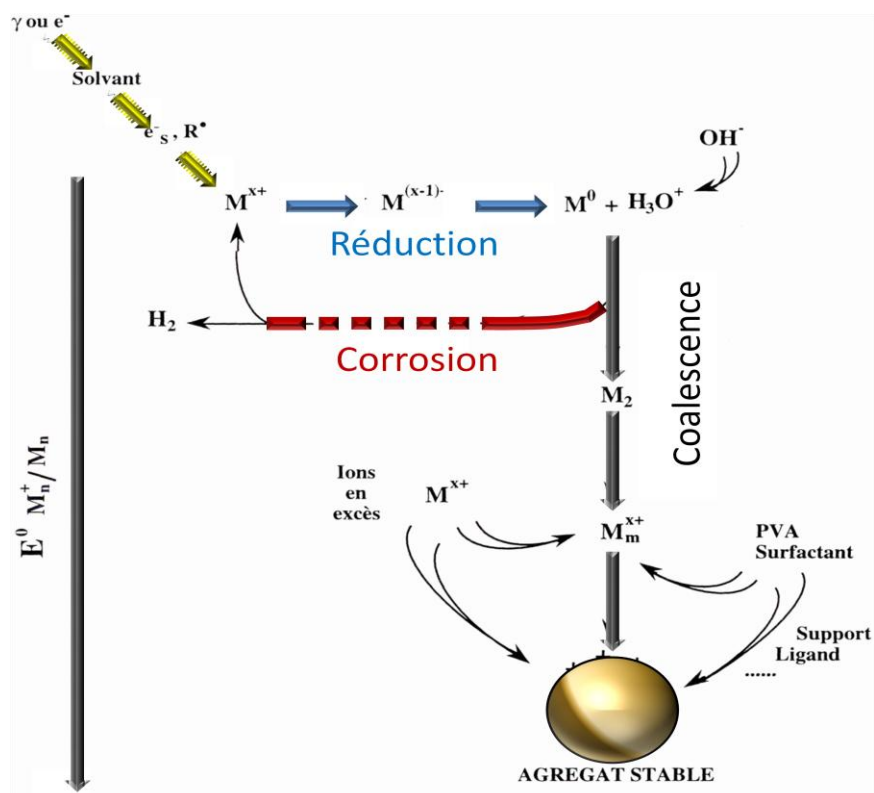


Figure 14: Schéma de la réduction de sels métalliques par un rayonnement ionisant.

Les atomes réduits peuvent dimériser pour former un cluster naissant, ou peuvent s'associer avec un ion métallique qui subira plus tard une réduction. Ce phénomène est appelé coalescence.

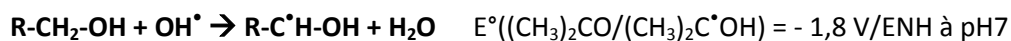
Les atomes de métal isolés et les clusters de quelques atomes sont très réactifs, cette réactivité diminue au cours de leur agrégation. (cf. *Paragraphe 1.2.1.5* et *Figure 8*)

La formation d'agrégats résulte de la compétition entre le processus d'agrégation et de réaction de réoxydation par le solvant. Pour les métaux nobles, la taille limite est rapidement atteinte au-delà de laquelle la particule n'est plus réoxydable mais pour les métaux non-nobles, le nombre d'agrégation nécessaire est plus élevé.

Pour produire des nanoparticules de métaux, il faut favoriser la réduction, minimiser la corrosion et forcer l'agrégation, tout en la contrôlant.

Pour *minimiser la corrosion*, il faut minimiser l'action des ions H_3O^+ produits pendant la radiolyse de l'eau en travaillant en milieu le plus basique possible, tout en gardant à l'esprit le point de précipitation de l'hydroxyde du métal considéré. D'autre part, les réactions d'oxydation par les radicaux OH^\bullet ($E^\circ(\text{OH}^\bullet/\text{H}_2\text{O}) = +2,76 \text{ V/ENH}$) doivent être évitées à tout prix, pour cela on ajoute des

composés capables d'intercepter ce type de radicaux, et mieux permettant une augmentation du rendement radiolytique en les transformant en radicaux réducteurs. Ce rôle est tenu en général par du formiate $E^\circ(\text{CO}_2/\text{COO}^\bullet) = -1,9 \text{ V/ENH}^{133}$ ou par des alcools primaires ou secondaires à chaîne courte (éthanol, 2-propanol)¹³³ ou pentanol dans nos expériences.



(ÉQUATION I.18)

En mésophase, le co-surfactant, dans notre cas le pentanol, lorsqu'il est irradié génère des radicaux H^\bullet , des radicaux alcools $\text{R-CH}_2\text{-O}^\bullet$ et $\text{R-C}^\bullet\text{HOH}$ ainsi que des électrons solvatés qui vont donner naissance par recombinaison au radical $\text{R}^\bullet\text{OH}$ réducteur. De ce fait, le rendement radiolytique G augmente jusqu'à sa valeur maximale de $0,6 \mu\text{mol.J}^{-1}$.

$$G_{\text{red(max)}} = G_{\text{e}^{-}\text{aq}} + G_{\text{H}^\bullet} + G_{\text{ROH}^\bullet} \approx 0,6 \mu\text{mol.J}^{-1}.$$

Le détail de la détermination de la dose d'irradiation nécessaire à la réduction totale d'une solution d'ions métalliques est reporté dans la partie expérimentale.

Pour *favoriser la réduction des ions métalliques*, il est parfois nécessaire de protéger les valences intermédiaires en formant un complexe transitoire permettant la réduction jusqu'au degré d'oxydation 0. Cela a été étudié notamment dans le cas de la réduction de l'argent, où des exemples de valences intermédiaires stabilisées par complexation avec le radical alcool¹³⁰ ou avec un surfactant ont été reportées. Dans le cas de l'or, la formation d'un complexe intermédiaire de $(\text{Au}^x\text{CTA}^+, \text{Br}^{(n+1)-})$ entre l'ion aurique et le CTAB est essentiel pour la synthèse de nanobâtonnets,¹⁶ car il permet la stabilisation de l' Au^I , espèce très instable.

Pour favoriser le processus de croissance, on peut, par exemple, insérer des germes préexistants, ou bien augmenter la concentration des ions du milieu. L'augmentation de la force ionique crée un phénomène d'écrantage des charges de surface responsables de la répulsion entre les particules, contribuant à favoriser leur rencontre et leur coalescence. Ce dernier paramètre augmente de fait le rendement en favorisant les rencontres des agrégats naissants, permettant d'atteindre plus rapidement la taille limite au delà de laquelle l'agrégat « survivra » à la réoxydation.

Le processus d'agrégation est irréversible. Pour le contrôler et limiter la taille des nanoparticules, on ajoute, en général, des molécules comportant un *groupe fonctionnel* qui va se lier à la surface du cluster, inhibant leur croissance, et une *chaîne assez longue* qui évite par effet stérique que les particules ne coalescent de façon incontrôlée.

Pour obtenir des structures anisotropes et de morphologie contrôlée, le milieu peut contenir des agents de mise en forme, qui, par exemple, en se liant fortement sur une face cristalline inhibent la croissance sur cette facette.

1.2.3.2.5.2 CONTROLE DE LA TAILLE

Le débit de dose détermine la cinétique de réduction des ions métalliques. Des études menées au laboratoire ont montré son importance dans le contrôle de la taille et de la structure finale des nanoparticules.¹³⁴

La Figure 15 présente la dispersion en taille de nanoparticules d'argent obtenues par irradiation de solutions d'argent avec des débits de doses différents, par électrons accélérés, ions carbonés accélérés ou par irradiation gamma.

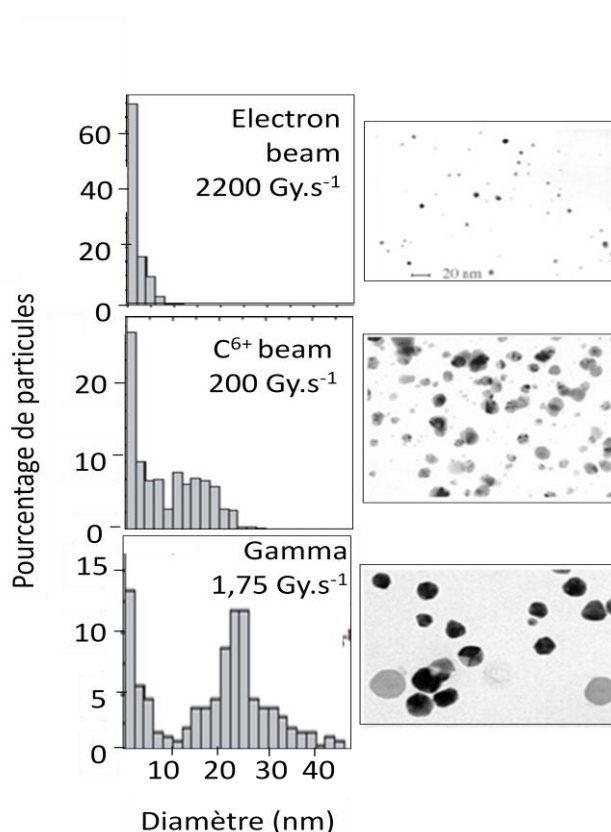


Figure 15: Modification de la taille des particules d'argent dans une solution contenant 2.10^{-3} M de perchlorate d'argent $AgClO_4$, 0,1M de PVA et 2 M de 2-propanol en fonction du débit de dose. Le débit de dose est de $1,75 \text{ Gy.s}^{-1}$, Dose : 4200 Gy pour l'irradiation gamma, 2200 Gy.s^{-1} , Dose : 3500 Gy pour les électrons accélérés et un flux : $1,35.10^9 \text{ ions cm}^2.\text{s}^{-1}$ avec une fluence de $27.10^{10} \text{ ions.cm}^2$ pour les ions C^{6+} accélérés. L'échelle est identique pour les trois images de microscopie électronique en transmission.

A débit de dose élevé, la réduction des ions métalliques est rapide et permet l'initiation d'un grand nombre de germes. L'aggrégation ultérieure d'atomes ou la réduction d'ions métalliques sur ce grand nombre de germes conduit à la formation de particules petites et homogènes en taille.

A contrario, un débit de dose plus faible génèrera moins de germes et une réduction sur ces germes lente. Par conséquent, la taille moyenne des particules sera plus élevée.

La cinétique de la réduction est un facteur déterminant dans le contrôle de la taille des particules. Cependant, d'autres facteurs, telles que la concentration en sels métalliques et le ratio de concentration sels métalliques/molécule stabilisante sont contrôlables afin de réaliser un contrôle fin de la taille des nano-objets.

1.2.3.2.5.3 CONTROLE DE LA STRUCTURE - CAS D'AGREGATS BIMETALLIQUES

Dans une solution mixte contenant des ions de deux métaux différents, la réduction donne lieu à la formation d'atomes isolés dans le milieu, qui vont subir des réactions d'association et de coalescence en fonction de la répartition statistique des ions présents en solution. Pour le cas simple où une solution contient des ions métalliques monovalents A^+ et B^+ , les différences de potentiels redox entre les couples A^+/A et B^+/B entraînent des résultats qui peuvent être très disparates.

Lors de l'irradiation d'une telle solution, deux réactions sont en compétition :

- La réduction des ions métalliques par les espèces radiolytiques réductrices :



- Le transfert électronique des atomes du métal le moins noble (B) vers les ions du métal le plus noble (A) :



La prépondérance de l'une de ces deux réactions par rapport à l'autre détermine la structure des agrégats, soit en agrégats bicouches, soit en agrégats alliés (cf. *Figure 16*).

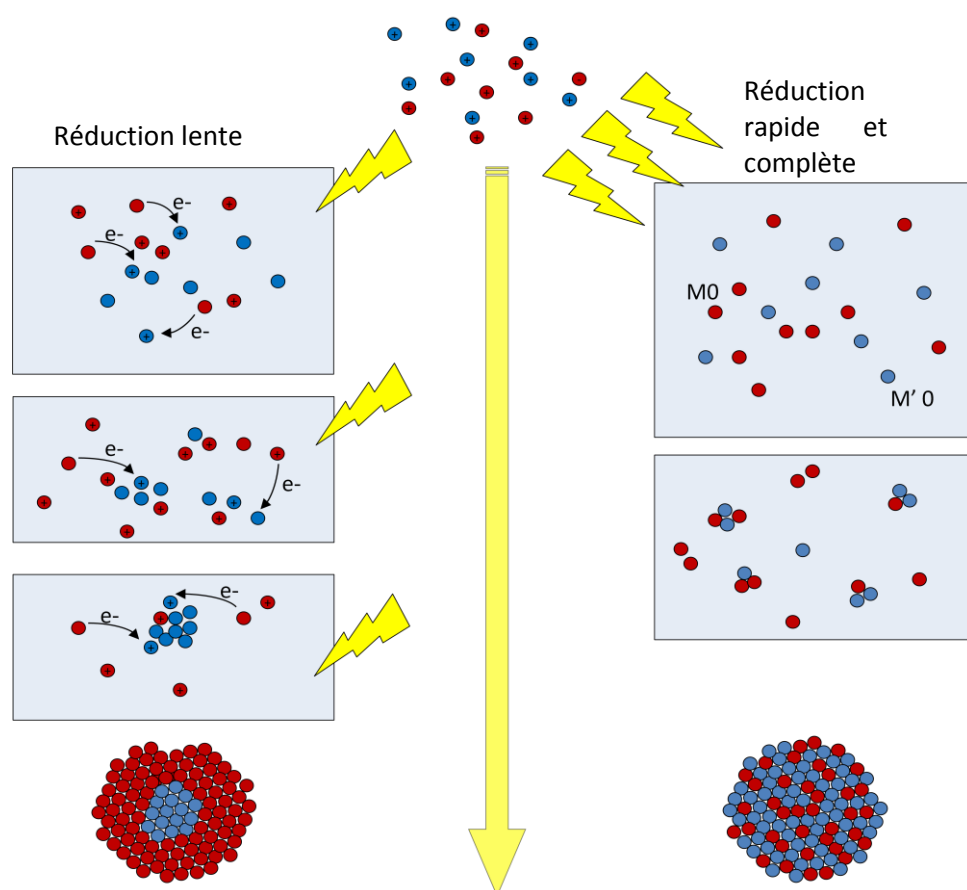


Figure 16 : Influence de la cinétique, et donc du débit de dose, sur la structure finale de la nanoparticule bimétallique

Les *agrégats de type cœur/coquille* sont formés lorsque la vitesse de transfert électronique prédomine devant la vitesse de réduction des ions métalliques. C'est le cas notamment lorsque l'on se place à des débits de dose faibles, engendrant une réduction lente des ions. Le métal le moins noble (B), une fois réduit par les espèces radiolytiques, transfère un électron à A^+ . Ainsi le métal le plus noble est préférentiellement réduit avant le métal B et forme le cœur de l'agrégat. Le métal le moins noble forme ensuite la coquille de l'agrégat, entourant le cœur, par exemple des structures Au_{cœur}/Ag_{coquille}, Au_{cœur}/Pt_{coquille}, Au_{cœur}/Pd_{coquille} ont été obtenues.^{114, 135}

Les *nanoparticules alliées* sont synthétisées lorsque les potentiels redox des deux métaux sont très proches et qu'il n'y a pas de transfert électronique, ou lorsque la vitesse de ce transfert est lente devant la vitesse de réduction des ions métalliques. Les clusters se forment par des réactions de dimérisation et d'association :



Ces réactions se produisent lorsque les ions et les atomes se rencontrent ; la composition des nanoparticules formées dépend donc de la probabilité de rencontre des atomes et des ions. Par conséquent, la composition finale des nanoparticules traduit la composition initiale de la solution en ions A^+ et B^+ .

L'irradiation avec un fort débit de dose (avec des électrons accélérés par exemple) permet en général une réduction des sels métalliques en un laps de temps relativement bref. Ce type d'irradiation permet d'entraver les transferts d'électrons du métal moins noble vers le métal noble qui entraînent la ségrégation des métaux, permettant ainsi l'obtention d'alliages ($Pt-Au^{135}$, $Pd-Au^{112}$, ou $Ag-Au^{114}$). Dans le paragraphe précédent, nous avons vu qu'il conduit également à des particules plus petites en taille et monodisperses (cf. *Figure 15*). Néanmoins, certains couples métalliques ne nécessitent pas forcément des débits de dose élevés pour la synthèse de nanoparticules alliées, par exemple les alliages $Pd-Cu^{136}$ ou $Pd-Ag^{113}$.

Au laboratoire, de nombreuses études ont porté sur l'effet du débit de dose sur la structure des nanoparticules bimétalliques induites par radiolyse. Des particules de structure contrôlée de $Ag/Pd^{110, 113}$, $Au/Pd^{51, 112}$, $Ag/Au^{110, 114}$, Ag/Cu^{110} , Au/Pt^{110} , $Au/Ag/Cu^{110}$, $Cu-Pd^{110, 136}$, $Ni/Pt^{110, 136}$, Ag/Pt^{110} , Cu/Au^{136} ont été synthétisées.

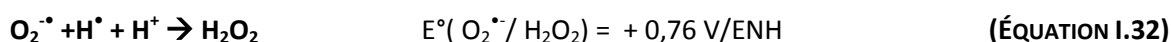
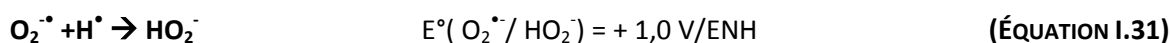
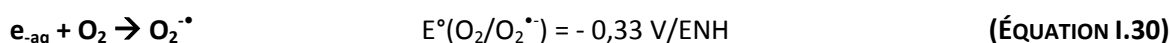
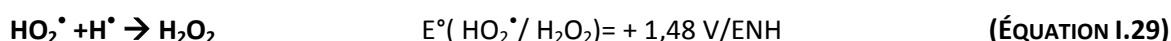
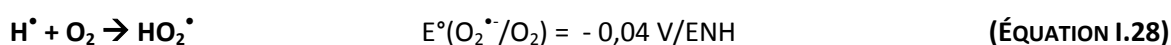
1.2.3.2.5.4 EFFET DE LA RADIOLYSE SUR LES NANOSTRUCTURES DEJA FORMEES

Un métal est un arrangement solide d'atomes dans lequel les électrons de valence sont partagés entre tous les atomes métalliques dans la bande de conduction. L'interaction de radiations avec le métal peut engendrer l'excitation d'électrons jusque dans la bande de conduction. L'irradiation par un rayonnement gamma ou aux électrons accélérés n'a que peu d'influence que les propriétés du métal. A contrario, l'irradiation aux ions lourds, telles que le carbone ou le fer, génère des déplacements d'atomes dans la structure métallique proportionnels au nombre de collisions.¹³⁷

1.2.3.2.5.5 GAZ DISSOUS

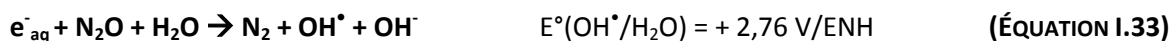
Selon la loi de Henry, une certaine quantité de gaz est dissoute dans un liquide, proportionnellement à la pression partielle qu'il exerce sur ce liquide, dépendante de la pression et de la température. Ces gaz dissouts peuvent jouer un rôle non négligeable sur les produits de la réaction de radiolyse :

Dans le cas de l'irradiation de systèmes scellés sous atmosphère non désaérée, la présence d'oxygène dissout dans la solution ($2,67 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C et avec une pression partielle de 0,21 bar) joue un rôle non négligeable dans la radiolyse, par le biais des réactions avec le radical H^\bullet et l'électron solvaté, contribuant à diminuer le rendement radiolytique⁹². Les réactions impliquées sont les suivantes :¹³⁸



De plus, la production de radicaux oxydants, comme l'anion hydroperoxyde et le peroxyde d'hydrogène, contribue à la réoxydation des particules métalliques synthétisées. Pour s'affranchir de ces réactions parasites, les solutions sont scellées sous atmosphère de N_2 .

Le protoxyde d'azote, N_2O , est parfois employé comme capteur d'électrons. Son emploi conduit à des cinétiques de réduction très lentes car essentiellement réalisées par les radicaux réducteurs. Pour ce soluté, un électron capté conduit à la formation d'une molécule de diazote et d'un radical oxydant OH^\bullet , selon l'équation :



1.2.3.2.5.6 AVANTAGES DE LA SYNTHÈSE RADIOLYTIQUE

Des études antérieures au sein du laboratoire ont montré que la voie radiolytique présente des avantages décisifs par rapport aux procédés chimiques ou électrochimiques traditionnels pour la synthèse de nanoparticules métalliques :

- Le rayonnement gamma exerce des effets identiques en tout point de la solution, ce qui rend la dispersion initiale des agents réducteurs dans le milieu parfaitement homogène et engendre une monodispersité et une grande reproductibilité des nanostructures formées.

- Ce procédé ne nécessite pas l'addition d'un réducteur chimique, c'est le solvant qui fournit les espèces réductrices sous l'effet du rayonnement. De plus, comme l'électron solvaté et le radical H^\bullet sont des réducteurs très puissants, la réduction des cations a lieu au sein de la solution et non pas sur des germes préexistants ou sur les parois des réacteurs. Des métaux difficiles à réduire par méthode chimique à température ambiante, comme le cobalt ou le nickel, sont facilement réduits par radiolyse.
- La grande pénétration des rayonnements ionisants permet d'effectuer des réductions sur des systèmes très divers : micelles, microémulsions, mésophases, colloïdes, poreux, nanotubes de carbone, membranes.
- Par le procédé radiolytique, il est possible de contrôler la vitesse de réduction en faisant varier le débit de dose d'irradiation du milieu et de contrôler la taille et la composition finale des agrégats en freinant plus ou moins la vitesse de coalescence. Dans le cas de la synthèse de nanoparticules bimétalliques, il est possible de contrôler leur structure (cœur/coquille ou alliage) en jouant sur le débit de dose ou sur la nature des précurseurs métalliques.
- Le coût de la radiolyse est faible, relativement aux bénéfices et à la valeur ajoutée du matériau synthétisé. La radiolyse est un procédé utilisé industriellement, par exemple pour la décontamination d'aliments (société Ionisos, société Hard Struder), ou encore pour l'entretien la rénovation d'œuvres d'art (Nucléart). Elle est aussi employée à des fins thérapeutiques (hadronthérapie) et pour la stérilisation du matériel médical et chirurgical.

1.3 SYNTHÈSE DE NANOSTRUCTURES POLYMERES

Depuis les études de W.D. Coolidge en 1925, il est connu que la polymérisation et la réticulation des polymères, comme le méthacrylate de méthyle (MMA), peuvent se réaliser à travers des réactions en chaînes, initiées par des radicaux, des électrons ou des ions. Ce type de polymérisation ou polymérisation en chaîne, s'oppose à la polymérisation par étapes qui existe avec d'autres monomères. Elle est généralement induite par l'apport d'énergie thermique^{139, 140}, par la réalisation de photochimie¹⁴¹ en présence d'amorceur ou plus rarement réalisée par radiolyse¹⁴². Pourtant, la polymérisation radio-induite représente une alternative de choix aux autres méthodes car elle ne nécessite pas l'ajout d'additif et permet la formation d'espèces initiatrices homogènement dans le milieu. Cette technique de polymérisation par radiolyse est employée à grande échelle dans l'industrie, pour la formation d'emballage, la réalisation de prothèses médicales, de gels pour les peintures, d'adhésifs...

Le processus de polymérisation suit trois étapes simultanées :

- l'*amorçage*, également nommée initiation. La production de radicaux par radiolyse ne nécessite pas l'emploi d'amorceurs, à la différence de toutes les autres techniques de polymérisation. Les radicaux formés sont très réactifs ; l'échantillon doit être consciencieusement désaéré afin d'éviter la présence d'oxygène. L'addition du radical primaire sur une première unité monomère conduit à la formation du premier « maillon » de la chaîne polymère.
- la *propagation*, c'est au cours de cette étape que la chaîne macromoléculaire se forme par addition successive d'unités monomères sur le « macro-radical » en croissance. Le nombre d'occurrence de la réaction de propagation gouverne le degré de polymérisation en nombre de la chaîne formée et donc la masse molaire du polymère formé.
- la *terminaison*, Les réactions de terminaison mettent en jeu deux macro-radicaux en croissance.

La polymérisation radicalaire du MMA doit être réalisée en absence de dioxygène car celui-ci capte les radicaux formés et conduit à la formation de produits inactifs pour la polymérisation, d'autre part sa présence pendant la radiolyse peut provoquer des réactions d'oxydations sur le polymère formé.

1.4 NANOSTRUCTURES POREUSES METALLIQUES

1.4.1 DIFFERENTES VOIES CONDUISANT A DES NANOSTRUCTURES POREUSES

Les matériaux poreux sont d'un immense intérêt, tant scientifique que technologique, en raison de leurs applications dans de vastes domaines aussi variés que la catalyse, la filtration, les adsorbants, les capteurs, la délivrance de médicaments, l'optique, l'électronique, etc.

Des calculs théoriques prédisent que l'excitation de plasmons dans des nanostructures métalliques poreuses conduisent à des propriétés optiques exotiques, telles qu'une absorption^{143, 144} et une transmission¹⁴⁵ hors du commun. Ces propriétés sont modulables par l'arrangement et la taille des pores.¹⁴⁶

1.4.1.1 DEFINITION DE LA POROSITE

D'après la définition de l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), les matériaux poreux sont classés en trois catégories¹⁴⁷ :

- les matériaux microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm.

Le plus étudié des représentants de la classe des microporeux est sans nul doute la famille des zéolithes. Ils possèdent des propriétés catalytiques importantes dues à leur grande surface

spécifique, une distribution des tailles de pores restreinte, avec des sites actifs modulables, une taille de pores relativement ajustable pour s'adapter à la molécule à catalyser et une grande stabilité thermique et chimique. Ces qualités ont fait des zéolites des catalyseurs de choix pour l'industrie pétrolière et chimique. Cependant leur application reste limitée à de petites molécules en raison de la petite taille de ses cages et de ses canaux.

- les matériaux mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 et 50 nm dont les techniques de synthèses les plus employés sont détaillées plus en détail dans le *Paragraphe 1.4.1.2*.

- les matériaux macroporeux avec des tailles de pores supérieures à 50 nm.

1.4.1.2 TECHNIQUES POUR OBTENIR DES STRUCTURES MESOPOREUSES

1.4.1.2.1 LE DESALLIAGE OU DEALLOYING

Peu de méthodes sont spécifiques à la synthèse de nanostructures poreuses métalliques. L'une de ces méthodes est la méthode de « dealloying ».

La méthode de désalliage est un procédé de corrosion durant lequel un alliage est séparé par la dissolution sélective des éléments les plus actifs électrochimiquement. Il en résulte la formation d'une ossature métallique poreuse composée presque entièrement des éléments les plus nobles de l'alliage.

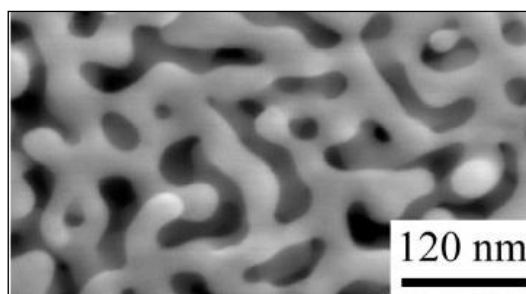


Figure 17 : Image de microscopie électronique à balayage (MEB) d'or nanoporeux réalisé par dissolution sélective de l'argent dans un alliage Au/Ag dans l'acide nitrique tiré de la publication de Erlebabasher¹⁴⁸

Snyder a reporté en 2008 la synthèse d'un monolithe poreux allié par « dealloying » à partir d'un alliage ternaire.¹⁴⁹ Cette méthode permet donc de réaliser des nanostructures poreuses bimétalliques.

Bien que relativement facile à mettre en œuvre, cette méthode a l'inconvénient majeur de ne pas contrôler la taille et l'arrangement des pores, ni la présence de traces du métal le moins noble,

conduisant à un matériau peu uniforme, et par conséquent présentant des propriétés non reproductibles.

Cet exemple met en avant la nécessité d'obtenir une structure poreuse bien définie et ordonnée. Pour obtenir une porosité et une composition bien contrôlée, il faut quitter l'approche top-down, qui part d'un matériau massif et se laisser aller vers une approche bottom-up basée sur l'auto-assemblage de briques élémentaires.

1.4.1.2.2 LA METHODE TEMPLATE AVEC DIFFERENTES BRIQUES AUTO-ASSEMBLEES

Les moules organiques utilisés dans l'élaboration d'une structure mésostructurée peuvent être classés en trois catégories : les systèmes basés sur l'auto-organisation de *particules*, de *polymères* ou de *petites molécules*.

Le terme d'« auto-assemblage » réfère à une organisation spontanée de briques élémentaires, pilotée par des interactions non-covalentes, comme les liaisons hydrogènes, les forces de Van der Waals, les interactions électrostatiques, le π -stacking et/ou les interactions hydrophobes.

1.4.1.2.2.1 AVEC DES NANOPARTICULES COLLOÏDALES (APPELEE AUSSI METHODE DE L'OPALE INVERSE)

Cette méthode, dans laquelle les matériaux poreux sont créés à partir d'une matrice de particules organisées, a été mise au point vers la fin des années 1990 (cf. *Figure 18*). Une matrice de particules sphériques, empilées à la manière d'un empilement compact d'atomes dans un cristal («colloidal crystal template»), joue le rôle de moule. Ces sphères sont généralement des particules de silice ou de latex, avec une dispersité en taille très fine, afin de conduire à un empilement le plus parfait possible. Les interstices entre les sphères sont infiltrés par une solution ou une vapeur de précurseurs chimiques que l'on fait réagir *in situ*. On forme alors une structure composite, constituée des nanosphères ainsi que du matériau désiré. Cette étape est suivie par la suppression du moule par un procédé chimique, thermique ou une extraction par solvant pour ne conserver que le squelette de la matrice.¹⁵⁰ Généralement, cette dernière étape se réalise sous des conditions assez drastiques, de température ou d'emploi d'acides tels que HF qui restreint l'emploi de cette méthode.

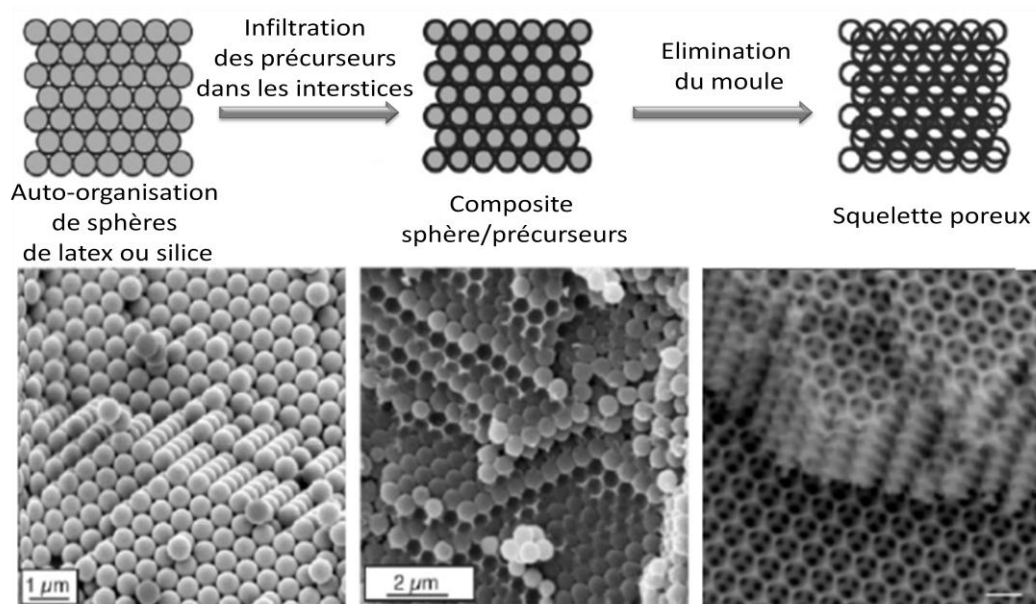


Figure 18 : Schéma de la méthode CCT et images de MEB d'après ¹⁵⁰

Les matériaux poreux résultants ont des murs de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur et des pores variable de quelques dizaines de nanomètres à un micromètre de diamètre.^{151, 152} Seulement, la répartition des pores peut être moins régulière qu'avec les auto-assemblages de surfactants ou de polymères, du fait de la relative polydispersité des particules de la matrice. De surcroît, les particules utilisées comme moules doivent ensuite pouvoir être séparées de la structure sans que celle-ci n'en soit affectée afin de pouvoir utiliser la porosité.

Avec des polymères ou des petites particules, l'auto-organisation est le résultat combiné des effets stériques et des forces de répulsion électrostatiques agissant dans un milieu précis. La présence de molécules avec des parties de polarité différentes dans un solvant peut induire une auto-organisation sous la forme de micelles, de membranes ou de vésicules.

1.4.1.2.2.2 AVEC DES POLYMERES

L'utilisation de la méthode template par des auto-assemblages de polymères a été initiée par l'équipe de la Mobil Oil dans les années 90. L'emploi de copolymères amphiphiles pour la formation de structures mésoporeuses ordonnées, de silice, de titane ou métalliques, est désormais courant dans la littérature.¹⁵³⁻¹⁵⁶ Son grand avantage résidait jusqu'à présent dans le fait que la porosité du matériau poreux était ajustable en fonction de la balance lipophile/hydrophile du copolymère. L'inconvénient majeur est que chaque porosité nécessite la synthèse d'un nouveau copolymère adapté.¹⁵⁷

1.4.1.2.2.3 AVEC DES PETITES MOLECULES

Des molécules de faible poids moléculaire peuvent être employées en tant que briques élémentaires pour la réalisation d'auto-assemblage. L'avantage de ces techniques est qu'elles sont très peu onéreuses, les molécules auto-assemblées sont commerciales et ne nécessitent pas de préparation antérieure à l'auto-assemblage, comme dans le cas des copolymères ou des billes. Elles permettent d'amener une grande valeur ajoutée à un matériau tout en conservant un prix de revient modeste.

Méthode EISA

La méthode EISA ou « *Evaporation-Induced Self-Assembly* » a été initiée par le groupe de Ogawa¹⁵⁸ et Brinker. Elle consiste à induire, dans un mélange ajusté, une auto-organisation progressive des molécules, au fur et à mesure de l'évaporation d'un solvant volatil afin d'obtenir des *films d'épaisseur définie*, généralement comprise entre 50 et 1000 nm, avec une porosité ordonnée et bien contrôlée. Dans cette méthode, au début de la synthèse, la concentration en surfactant est aux alentours de la CMC et augmente peu à peu avec l'évaporation du solvant le plus volatil, permettant l'évolution de la mésophase en phases distinctes (isotropique, micellaire, lamellaire et hexagonale) (cf. Figure 19).

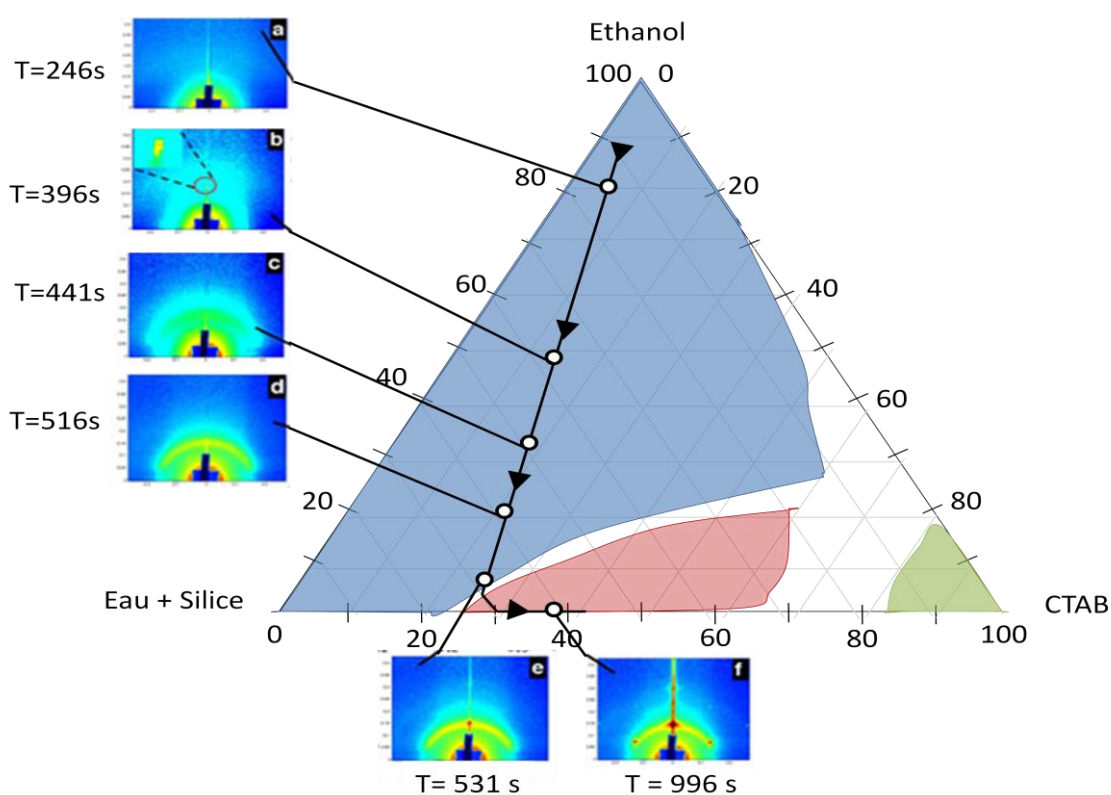


Figure 19 : Évolution de la structure de la mésophase au cours du temps, suivant l'évaporation du solvant le plus volatil. a) phase isotropique, b) phase lamellaire, c&d) micellaire, e&f) phase hexagonale, d'après¹⁵⁹

Méthode en solution

La méthode en solution présente l'avantage d'être rapide car tous les éléments sont mélangés dans les conditions nécessaires et la mésophase est prête. Dans ces solutions, la concentration en surfactant est élevée, bien au-delà du seuil de formation des micelles. Nous avons privilégié cette méthode, qui va être plus précisément décrite dans les paragraphes suivants.

1.5 LA FORMATION DES MESOPHASES ET LEURS CARACTERISTIQUES

1.5.1 GENERALITES (HISTORIQUE, DEFINITION)

1.5.1.1 HISTORIQUE

Les premières études sur les cristaux liquides ont débuté entre 1850 et 1880 avec l'observation de composés (d'origine biologique pour la plupart), présentant plusieurs points de fusion.

Leur véritable découverte est toutefois attribuée au botaniste autrichien F. Reinitzer qui fut le premier, en 1888, à reconnaître un nouvel état de la matière dans l'état fluide opalescent d'un dérivé du cholestérol. Le cholesteryl benzoate présente deux points de fusion : à 145,5°C le solide fond en un liquide opaque et à 178,5°C ce dernier devient transparent.

Le physicien allemand O. Lehmann qui étudiait également les propriétés de cristallisation de différentes substances, observa que dans cette gamme précise de température, le cholesteryl benzoate coulait comme un liquide mais présentait des propriétés optiques comme certains cristaux. Il proposa le nom de cristal liquide en 1890 et c'est en 1922 que le Français G. Friedel établit la classification et la nomenclature des phases les plus usuelles qui seront détaillées plus loin dans ce chapitre.

Très active jusqu'en 1930, la recherche sur les cristaux liquides connut un relatif sommeil jusqu'en 1958. Le renouveau et l'essor de la discipline à partir de 1960 sont dus à l'apparition de nouveaux cristaux liquides de synthèse, à l'intérêt théorique suscité par leurs propriétés variées et surtout à leurs applications technologiques potentielles.

1.5.1.2 DEFINITIONS

Pour le grand public, la matière se présente sous trois états : solide, liquide ou gazeux.

L'état liquide présente une isotropie, c'est-à-dire qu'en chaque point, les propriétés optiques, magnétiques, électriques, etc., sont identiques. Ceci est dû au fait que les unités de base sont réparties de façon aléatoire et non organisée au sein du liquide.

Un cristal se caractérise par un empilement régulier d'unités de base sur un réseau périodique dans les trois dimensions de l'espace. La définition du motif de base (ou maille) suffit à déterminer la position et éventuellement l'orientation de tous les atomes, ions ou molécules d'un cristal parfait : les corrélations de position sont dites à longue portée.

Mais parfois, dans la nature, les frontières entre ces différents états ne sont pas aussi bien définies. Ainsi, de nombreuses substances organiques ne présentent pas un changement d'état (ou transition de phase) unique entre l'état cristallin et l'état liquide, mais une série de transitions faisant apparaître des états, dont les propriétés physiques sont intermédiaires entre le cristal et le liquide. Ces états baptisés cristaux liquides par Lehmann sont dits aussi mésomorphes ou mésophases (du préfixe grec *meso-* qui signifie « intermédiaire »).

Les cristaux liquides sont les états intermédiaires possédant un ordre de position ou d'orientation à longue portée (au moins 100 nm dans le cas des mésophases hexagonales) comme les solides, mais pour lesquels le désordre de type liquide subsiste dans une direction spatiale au moins.

Les cristaux liquides représentent un segment unique de la matière molle, où l'organisation structurale et la mobilité des molécules contrôlent les propriétés macroscopiques.

Les transitions entre les différents types de mésophases peuvent être engendrées de deux façons : l'une par un procédé purement thermique et l'autre par l'adjonction de solvant tout en contrôlant la température.

- les *mésophases thermotropes* dépendent d'une variation de température et sont généralement composées de molécules mésogènes qui ont une forme anisotrope (ou anisométrie), constituées d'une partie rigide et une partie flexible. Les mésophases peuvent être calamitiques (avec une subdivision en mésophases smectiques et nématiques) ou discotiques.

Les cristaux liquides thermotropes sont principalement étudiés pour leurs propriétés optiques et sont utilisés dans les appareils basse-consommation comme les écrans LCD et dans de nombreux capteurs.

- Les *mésophases lyotropes* sont formées par l'action d'un solvant à une température et des concentrations relatives données. Elles reposent sur les propriétés d'auto-organisation de molécules amphiphiles en solution en une variété de supra-structures.

- Une autre famille qui englobe les propriétés des thermotropes et des lyotropes a été récemment étudiée. Ces systèmes sont des mélanges des molécules thermotropes avec un solvant. Ce mélange

ne présente pas d'auto-assemblage de molécules mais est sensible à la température et à la concentration dans le mélange. Ces mélanges sont classés dans les *mésophases amphotropes*.

Nous nous sommes attachés à l'étude de systèmes lyotropes notamment pour leur propriété majeure d'auto-assemblage des molécules mésogènes (= à l'origine de mésophases) en superstructures.

1.5.2 LES MOLECULES AMPHIPHILES

Les molécules mésogènes pour les mésophases lyotropes sont amphiphiles (du préfixe grec *amphi-* qui signifie « en même temps, à la fois » et du suffixe *-phile*, « qui aime »). Ce terme s'applique aux composés qui ont une double affinité (cf. Figure 20) :

- une partie apolaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaîne(s) alkyle(s),
- une tête polaire, hydrophile, qui peut être de diverse nature et qui sera détaillé par la suite.

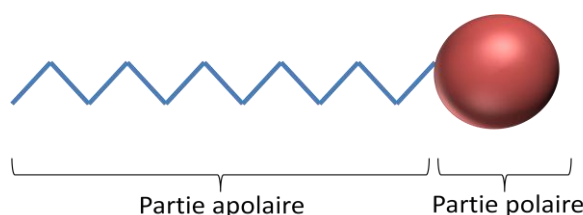


Figure 20: Schéma d'une molécule amphiphile

Ces molécules sont aussi nommées tensioactifs ou surfactants (de l'anglais « *surface active agent* ») puisque qu'elles modifient les propriétés de surface et d'interface entre deux milieux (eau-huile, mais aussi eau-solide ou eau-air dans un système aqueux).

Lorsqu'un groupe apolaire, tel celui de la chaîne hydrocarbonée d'une molécule de surfactant, est introduit dans une solution aqueuse, le réseau de liaisons hydrogènes localement formé entre les molécules d'eau est rompu. La chaîne apolaire se replie sur elle-même pour décroître les interactions défavorables avec les molécules polaires environnantes. L'addition de groupements apolaires supplémentaires conduit à leur auto-organisation afin de réduire la surface apolaire accessible à la phase aqueuse. Cet auto-assemblage est plus favorable que si les molécules étaient dispersées.¹⁶⁰

Un surfactant permet de stabiliser l'émulsion formée entre deux milieux de polarité différente. Cette propriété est mise à profit dans nombre d'applications :

- l'industrie des détergents et des savons pour l'élimination de la matière salissante à l'intérieur des micelles de surfactants.

- les surfactants se rencontrent également dans la cuisine ; de nombreuses émulsions sont stabilisées par la présence de surfactants, comme la lécithine du jaune d'œuf pour la mayonnaise ou la moutarde dans une vinaigrette.¹⁶¹

- d'un point de vue biologique, les surfactants sont impliquées dans des processus fondamentaux. Ils jouent par exemple un rôle dans la formation de nombreuses organelles des cellules (membranes, myéline, mitochondries) comme la formation des filaments musculaires ou de la lentille de l'œil.

1.5.2.1 PARAMETRES IMPORTANTS

Les propriétés d'un surfactant dépendent :

- de la charge du groupe hydrophile, responsable, entre autre des phénomènes d'absorption et la formation de complexes avec certains sels,

- de l'importance relative des parties lipophiles et hydrophiles de la molécule, c'est-à-dire de sa balance hydrophile/lipophile (HLB) qui conditionne le paramètre d'assemblage, les propriétés mécaniques et la valeur de la concentration micellaire critique (CMC).

1.5.2.1.1 LA CHARGE DES TETES POLAIRES

Il existe plusieurs façons de classer les surfactants, la plus couramment utilisée concerne la charge de la tête polaire : surfactants anioniques, cationiques, zwitterioniques ou non-ioniques.

1.5.2.1.1.1 SURFACTANT ANIONIQUE

Les surfactants anioniques ont une *tête polaire chargée négativement*, comme par exemple avec un carboxylate ou un sulfate.

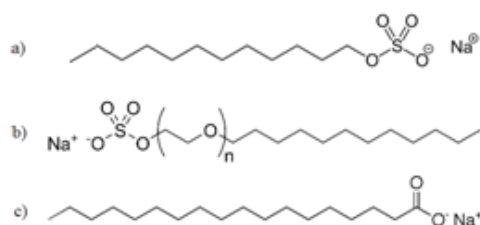


Figure 21 : Exemple de surfactants anioniques a) Sodium Dodécyl Sulfate (SDS), b) Sodium Lauryl Sulfate (SLS), c) stéarate de sodium

1.5.2.1.1.2 SURFACTANT CATIONIQUE

Les surfactants cationiques présentent une *tête polaire chargée positivement*, grâce, par exemple, à un groupement ammonium, ou pyridinium.

Dans l'industrie, les sels d'amines grasses sont très utilisés du fait de leurs propriétés antimicrobiennes et antiseptiques. Ils sont également employés comme émulsionnants des bitumes dans les revêtements routiers ou encore comme anti-mottant dans les engrais.¹⁶² Quand aux dérivés du pyridinium, ce sont plutôt leurs propriétés germicides et détergentes qui sont exploitées industriellement.

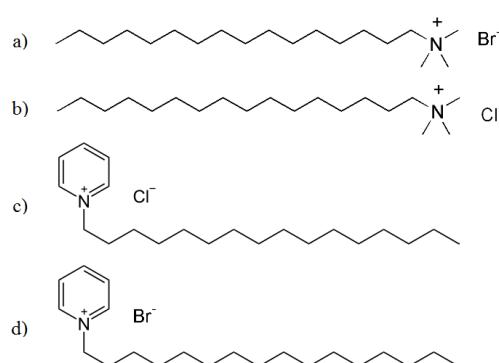


Figure 22: Exemple de surfactants cationiques a) Bromure de céthyltriméthyl ammonium (CTAB), b) Chlorure de céthyltriméthyl ammonium (CTAC), c) Chlorure de céthylpyridinium (CPCI), d) Bromure de céthylpyridinium (CPBr),

Au cours de cette thèse, nous avons essentiellement employé des surfactants cationiques, en particulier ceux présentés dans la Figure 22, le CTAB, le CTAC, le CPCI, le CPBr.

1.5.2.1.1.3 SURFACTANT ZWITTERIONIQUE

Ces surfactants présentent la particularité d'avoir une charge positive et une charge négative dans la tête polaire.

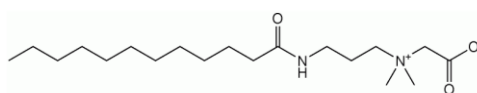


Figure 23 : Exemple de surfactant zwitterionique, le cocamidopropyl betaine (CAPB)

1.5.2.1.1.4 SURFACTANT NON IONIQUE

La polarité des têtes de surfactants non ioniques est conférée par la présence d'atomes polaires, tels que l'oxygène.

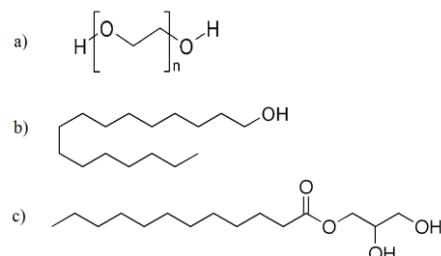


Figure 24: Exemples de surfactants non-ioniques a) Polyéthylène glycol (PEG), b) Alcool gras, c) Monoglycéride

1.5.2.1.2 BALANCE HYDROPHILE/LIPOPHILE ET PARAMETRE D'EMPILEMENT

Pour connaître le caractère hydrophile ou hydrophobe d'un surfactant, on raisonne sur la valeur semi-empirique de sa balance hydrophile / hydrophobe (HLB), définie par Griffin en 1949.¹⁶³ La HLB est définie par un nombre compris entre 0 et 40, et peut être calculée simplement à partir des masses molaires ou des HLB des groupes fonctionnels composant la molécule.

| Surfactant | CTAB | CTAC | CPCI | SDS |
|------------|------|------|------|-----|
| HLB | 23,3 | 15,8 | 26 | 40 |

Tableau 4 : Exemples de valeurs de Balance Hydrophile/Lipophile (HLB) de molécules de surfactants

Un surfactant présentant une HLB comprise entre 1 et 10 aura majoritairement un caractère hydrophobe, qui conduira de façon plus systématique vers des émulsions inverses. (cf. Figure 25) Pour une HLB supérieure à 10, le tensioactif possédera un caractère hydrophile et produira des émulsions directes.


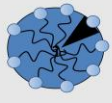
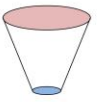


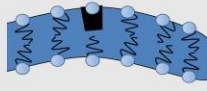
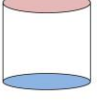
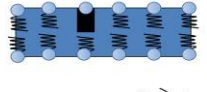
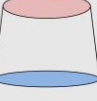
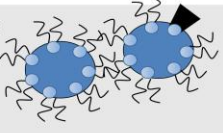
| HLB | P « packing parameter » | Forme du surfactant | Forme de l'auto-assemblage |
|-------|-------------------------|---|--|
| >40 | <1/3 | Cône  | Micelle sphérique  |
| 40-20 | 1/3-1/2 | Cône tronqué  | Micelle cylindrique  |
| 10-20 | 1/2-1 | Cône tronqué  | Bicouche flexible  |
| 10 | ~1 | Cylindre  | Bicouche plane  |
| 1-10 | >1 | Bouchon de champagne  | Micelles inverses  |

Figure 25 : Influence de la forme du surfactant sur la forme de l'auto-assemblage final¹⁶⁴

La balance hydrophile/lipophile (HLB) est également reliée au paramètre d'assemblage P décrit par la relation :

$$P = \frac{v}{a_0 * l}$$

(ÉQUATION I.34)

Où v est le volume de la chaîne carbonée,

a_0 , l'aire occupée par la tête polaire et

l , la longueur de la chaîne carbonée

Ce paramètre P est assigné à une molécule de surfactant et permet de déterminer la forme de l'assemblage. La valeur de la HLB diminue proportionnellement à l'augmentation du paramètre d'assemblage.

Pour les surfactants reportés dans le *Tableau 4*, l'espace occupé par la tête polaire tend à être plus important que l'espace occupé par la queue apolaire linéaire. Ces surfactants tendent à s'agréger en

micelles sphéroïdes (comme pour le SDS), en micelles cylindriques (CTAB, CPCI) ou en bicouche flexible (CTAC).

Si l'on change les conditions autour des têtes polaires, l'espace occupé par la tête polaire peut varier entraînant une modification du rayon de courbure et du diamètre du tube.

Par exemple, l'addition de sel conduit à l'écrantage des répulsions entre les groupes ioniques, et permet l'augmentation de la taille des micelles. La géométrie sphérique n'autorise pas de rayon plus grand que la longueur de la chaîne carbonée étirée, ensuite, les micelles passent à une géométrie cylindrique.¹⁶⁵⁻¹⁶⁸ Cette propriété est mise à profit dans certains shampoings où on augmente la salinité pour allonger les micelles, permettant leur enchevêtrement et donc plus de tenue, en gardant une concentration en surfactant faible.

L'ajout de co-surfactant, dans notre cas un alcool à chaîne courte, le 1-pentanol permet d'augmenter le rayon de courbure, c'est-à-dire que sa présence engendre une décourbure de la monocouche de surfactants. De plus, leur insertion dans l'auto-assemblage diminue la rigidité du film interfacial.

1.5.3 FORMATION DE LA MESOPHASE

1.5.3.1 CLASSIFICATION DE MESOPHASES

Trois types de lyomésophases se reconnaissent aisément. Ce sont les mésophases lamellaires, hexagonales et cubiques continues.

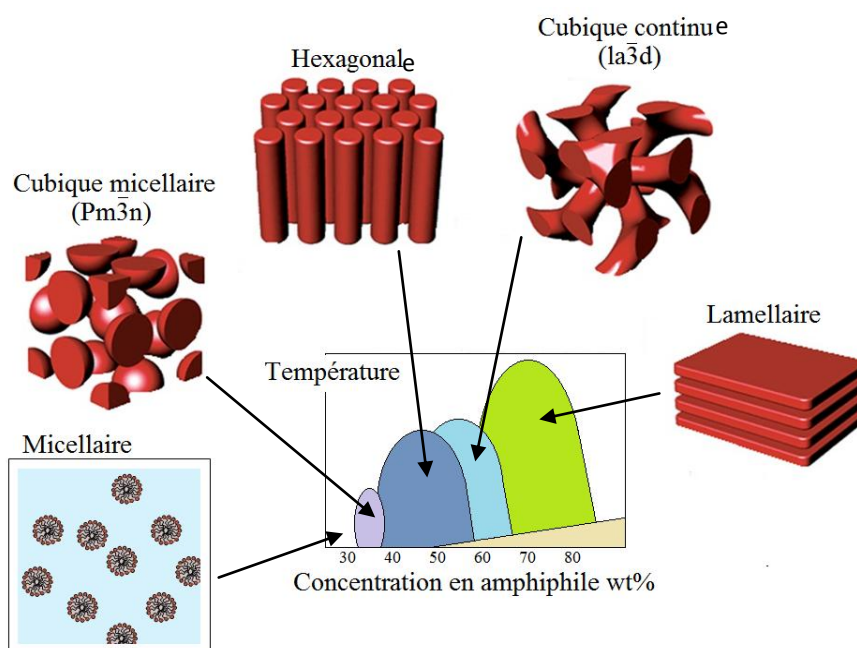


Figure 26: Schéma des différentes structures adoptées par la mésophase en fonction de la température et de la concentration en surfactant à une pression donnée.

Il faut garder à l'esprit que les micelles sont des structures dynamiques, les monomères de surfactants sont en constamment échange rapide avec des monomères de surfactant en solution.

La *phase lamellaire* existe pour des grandes concentrations en molécules amphiphiles (cf. *Figure 26*). Les molécules amphiphiles sont organisées, formant des couches de grande anisotropie (comme montré dans la *Figure 27*). Les molécules amphiphiles s'arrangent en bicouches fluctuantes séparées par des couches d'eau.

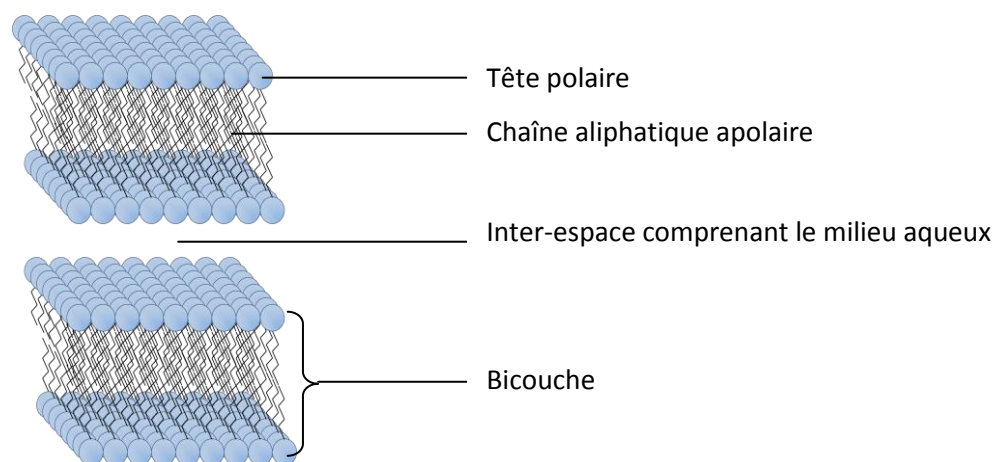


Figure 27 : Schéma d'une phase lamellaire directe

Généralement, l'épaisseur de la bicouche est de l'ordre de grandeur de deux fois la longueur du principal surfactant. Cette épaisseur peut être augmentée par l'ajout de solvant. On peut contrôler à la fois le gonflement entre les bicouches (de 10 à 100 Å en augmentant la proportion d'eau) et à l'intérieur des bicouches (en augmentant la proportion de solvant apolaire).

Dans les mésophases lamellaires, les bicouches glissent les unes sur les autres, à la manière des argiles organisées en feuillets, ce qui les rend moins visqueuses que les mésophases hexagonales.

Dans la *phase hexagonale*, les molécules amphiphiles sont arrangées en longues micelles cylindriques (de l'ordre de quelques centaines de nanomètres), elles-mêmes alignées sur un réseau hexagonal. Deux structures hexagonales principales sont identifiées, la phase hexagonale directe (voir *Figure 28*) et la phase hexagonale inverse.

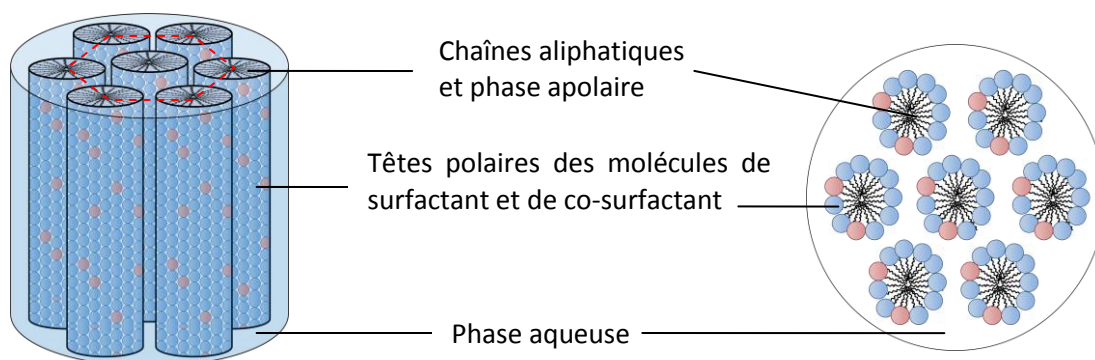


Figure 28: Schéma de la phase hexagonale directe, vue de côté et en coupe

Dans la *structure directe*, les têtes polaires des molécules de surfactants et de co-surfactants s'alignent à l'interface avec la phase polaire vers l'extérieur des cylindres tandis que les chaînes hydrocarbonées se dirigent vers l'intérieur des cylindres de façon isotrope. Cette phase est nommée H_{α} , E ou H_1 selon les différents diagrammes de la littérature. L'espacement entre les cylindres peut être contrôlé (entre 1 et 5 nm) en jouant sur les proportions eau/surfactant).

Dans la *phase inverse* (notée H_{α}^i ou H_2), l'huile baigne l'extérieur des tubes et les chaînes hydrocarbonées tandis que la phase aqueuse reste cantonnée à l'intérieur des cylindres.

Il existe une dernière phase hexagonale qui reste exotique. C'est la phase complexe notée H_c dans laquelle les cylindres sont formés par une double couche de surfactants.

La *phase cubique continue* forme un réseau tri-dimensionnel à longue distance dans l'échantillon. Ce réseau est formé d'une bicouche de surfactants, qui peuvent s'auto-assembler en plusieurs symétries distinctes.

1.5.3.2 PARAMETRES ET CARACTERISTIQUES IMPORTANTS DES AUTO-ASSEMBLAGES

1.5.3.2.1 LA BIREFRINGENCE

Quel que soit le type de mésophase obtenu, le système devient opalescent et biréfringent (c'est-à-dire que la lumière n'est pas stoppée entre deux polariseurs croisés). La distinction entre les différents types de mésophases peut se baser sur l'observation des textures obtenues en microscopie sous lumière polarisante. Cette approche ne permet pas d'obtenir les grandeurs caractéristiques de la mésophase. Pour cela, il est nécessaire d'étudier la mésophase par diffusion des rayons X ou des neutrons.

1.5.3.2.2 LA DEPENDANCE A LA CONCENTRATION ET A LA TEMPERATURE

Dans la classification des cristaux liquides lyotropes, plusieurs types de structures de phases existent. Chacune de ces phases présente un arrangement différent des molécules de surfactant dans le solvant.

La concentration des molécules dissoutes détermine la structure formée, mais il est également possible d'observer des transitions entre mésophases lyotropiques en changeant la température.

1.5.3.2.2.1 LA CONCENTRATION MICELLAIRE CRITIQUE

La concentration micellaire critique (ou CMC) est définie comme la concentration limite en surfactant au-delà de laquelle les molécules s'auto-assemblent en micelles. En dessous de ce seuil, les molécules amphiphiles restent isolées et ne forment pas de micelles. Au dessus de la CMC, la fraction de molécules isolées reste constante et la concentration en micelles et molécules de surfactants organisées augmente proportionnellement avec la concentration des molécules de surfactant. L'agrégation des molécules amphiphiles augmente l'entropie de l'eau. La CMC peut être déterminée expérimentalement par plusieurs méthodes : conductivité, tension de surface, etc., car la formation des micelles induit des changements physico-chimiques importants au sein de la solution.

1.5.3.2.2.2 LA TEMPERATURE MICELLAIRE CRITIQUE

La température micellaire critique (ou CMT) est un concept similaire à la CMC, elle joue un rôle important dans l'auto-assemblage des molécules amphiphiles. C'est la température limite entre la phase solide hydratée et la phase micellaire, ou plus simplement, la CMT est définie comme la température en deçà de laquelle le surfactant est insoluble. Cette valeur dépend de la concentration en surfactant dans le milieu. Pour le CTAB, les valeurs de la température de Krafft en fonction de la concentration en surfactant sont reportés dans le *Tableau 5*.¹⁶⁹

| Concentration en CTAB (mol.L ⁻¹) | Température de Krafft (°C) |
|---|-------------------------------|
| 0,027 | 24,88 |
| 0,069 | 25,59 |
| 0,137 | 26,46 |
| 0,163 | 26,67 |
| 0,192 | 26,98 |

Tableau 5 : Variation de la température de Krafft en fonction de la concentration en CTAB

1.5.3.2.2.3 PRESENCE DE SELS INORGANIQUES

L'addition d'électrolytes inorganiques a une influence importante sur les paramètres décrits précédemment, car elle diminue la solubilisation micellaire par effet de relargage. Ainsi, la CMC¹⁷⁰ et la CMT^{169, 171} sont augmentées, parfois de façon drastique. Par exemple, sur la CMT, plusieurs travaux ont démontré que cette température dépendait à la fois du *surfactant* et de la *force ionique dans le milieu*. L'équipe de Mazer¹⁷¹ a mesuré les CMT de différents mélanges de SDS (Sodium Dodecyl Sulfate), eau et NaCl. La CMT augmente de façon conséquente lorsqu'on passe d'un mélange SDS / eau sans NaCl (CMT à 15°C) à un mélange SDS/ eau / NaCl à 0,6M (CMT à 25°C).

L'électrolyte induit également une augmentation de la taille des micelles et/ou leur déformation en structures cylindriques,¹⁶⁹ par un mécanisme que nous allons approfondir dans le chapitre III. Cette transition apparaît pour le CTAB au dessus de 0,2 mol.L⁻¹ en absence de sels inorganiques^{172, 173}, alors qu'en présence de NaBr à 0,1 mol.L⁻¹, la transition micelle/tube cylindrique apparaît pour une concentration en CTAB inférieure à 0,06 mol.L⁻¹.¹⁷⁴

CHAPITRE II :

PARTIE EXPERIMENTALE

2 CHAPITRE II. PARTIE EXPERIMENTALE

Cette thèse fait état de la synthèse de nanostructures métalliques, polymères et composites en mésophases hexagonales et en solution. J'ai été amenée à utiliser de nombreuses techniques expérimentales, autant pour la synthèse des mésophases et des nanostructures que pour leur caractérisation.
















Dans ce chapitre, je détaillerai dans la première partie les *protocoles expérimentaux* utilisés pour la synthèse des différentes mésophases et solutions. Dans la seconde partie, je présenterai les *méthodes de synthèse des nano-objets* tels que la radiolyse (gamma ou électrons accélérés), la réduction chimique (réduction à l'hydrogène ou à l'hydrazine). Le *principe de fonctionnement des appareils et des techniques de caractérisations* associés à ce travail de recherche est présenté en annexe, mais les protocoles de dépôts et d'observations sont détaillés dans la troisième partie de ce chapitre. La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et aux grands angles (WAXS), la microscopie électronique en transmission (TEM, STEM et DF-TEM), la spectrométrie photoélectronique des rayons X (XPS), la spectroscopie d'absorption UV-visible, l'adsorption par la méthode BET et la microscopie confocale à fluorescence seront particulièrement détaillées.

2.1 PARTIE PREPARATION DES MESOPHASES ET SOLUTIONS

Dans cette partie, j'exposerai les protocoles de synthèse des mésophases et des solutions. Je présenterai notamment la formation des mésophases dopées avec un sel inorganique, des sels métalliques ou avec des polymères. En soumettant ultérieurement ces mésophases dopées et les solutions à des techniques de réduction ou de polymérisation, des nano-objets peuvent être obtenus, ceci fera l'objet de la seconde partie.

2.1.1 PRODUITS UTILISES

Dans le *Tableau 6* ci-dessous sont répertoriés l'ensemble des produits chimiques utilisés avec leur pureté, leur fournisseur, quelques propriétés physiques générales et les précautions liées à l'usage de ces produits.

| Produit | Formule chimique | Masse molaire (en g.mol ⁻¹) | Densité | Pureté | Fournisseur | Pictogrammes de sécurité associés et numéro de CAS |
|--|---|---|---------|---------|---------------|--|
| Bromure de Cétyltriméthyl ammonium (CTAB) | C ₁₉ H ₄₂ NBr | 364,45 | | ≥98% | Sigma |  57-09-0 |
| Chlorure de Cétyltriméthyl ammonium (CTAC) | C ₁₉ H ₄₂ ClN | 319,99 | | ≥98% | Aldrich |  112-02-7 |
| Bromure de Cétyl pyridinium (CPBr) | C ₂₁ H ₃₈ BrN | 384,44 | | 98% | Alfa Aesar |  205-428-3 |
| Chlorure de cétyl pyridinium (CPCI) | C ₂₁ H ₃₈ ClN.H ₂ O | 358,01 | | 99% | Sigma |  6004-24-6 |
| Dodécylsulfate de sodium (SDS) | C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S | 288,38 | | ≥ 99% | Sigma Aldrich |  151-21-3 |
| Dichlorotétrammonium de platine | Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂ .H ₂ O | 352,11 | | ≥99,99% | Aldrich |  108374-32-9 |
| Dichlorotétrammonium de palladium | Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ .H ₂ O | 263,46 | | ≥99,99% | Aldrich |  13933-31-8 |
| Tris(dibenzylidene acetone) dipalladium(0) | Pd ₂ (DBA) ₃ | 915,72 | | 97% | Sigma Aldrich | 51364-51-3 |
| Chlorure de Sodium | NaCl | 58,44 | | >99,5% | Sigma Aldrich | 7647-14-5 |
| Cyclohexane | C ₆ H ₁₂ | 84,16 | 0,778 | ≥99,5% | Sigma Aldrich |  110-82-7 |
| Pentan-1-ol | C ₅ H ₁₂ O | 88,15 | 0,812 | ≥99% | Sigma |  71-41-0 |
| Propan-2-ol | (CH ₃) ₂ CHOH | 60,10 | 0,785 | ≥99,99% | Sigma |  67-63-0 |
| Ethanol Absolu | CH ₃ CH ₂ OH | 46,07 | 0,788 | >99,9% | Sigma |  64-17-5 |
| Diazote U | N ₂ | 28 | | 99,995% | Air Liquide |  7727-37-9 |
| Protoxyde d'azote | N ₂ O | 44 | | 99% | Air Liquide |  10024-97-2 |
| Monoxyde de Carbone | CO | 28 | | >99% | Air Liquide |  630-08-0 |
| Dihydrogène | H ₂ | 2 | | 99,995% | Air Liquide |  1333-74-0 |
















| | | | | | | |
|------------------------------|--|---|---|--------|---------------|---|
| Acide Chlorhydrique | HCl | 36,46 | 1,18 | >36,5% | Fluka |  7647-01-0 |
| Acide nitrique | HNO ₃ | 63,01 | 1,41 | 65% | Fluka |   7697-37-2 |
| Acide Polyacrylique (PAA) | CH ₂ =CH-CO ₂ H | 72,00 | 1,442 | 60% | Aldrich |  9003-01-4 |
| Métacrylate de méthyle (MMA) | CH ₂ =C(CH ₃)-CO ₂ CH ₃ | 100,12 | 0,936 | >99% | Aldrich |   80-62-6 |
| Ether diéthylique | C ₄ H ₁₀ O | 74,12 | 0,714 | 99,5% | Aldrich |   60-29-7 |
| Acétone | C ₃ H ₆ O | 58,08 | 0,783 | >99,9% | Aldrich |   67-64-1 |
| Nanotubes de carbone | C |  |  | 100% | Nano ledge |  |
| Hydrazine hydratée | NH ₂ -NH ₂ | 32,05 | 1,01 | 98% | Sigma Aldrich |   302-01-2 |

Tableau 6 : Récapitulatif des produits utilisés, données générales et précautions d'utilisation

L'eau utilisée est passée successivement sur deux résines déionisantes de type Aquadem E200 puis dans une station millipore ELGA Purelab UVM1. L'eau millipore obtenue a une conductivité de 18,2 MΩ.cm⁻¹ et une constante diélectrique de 78 F.m⁻¹.

2.1.2 SYNTHÈSE DE MESOPHASES HEXAGONALES

Les diagrammes de phases sont souvent utilisés pour illustrer les effets de variables sur l'existence des structures des mésophases lyotropiques, comme la température, la concentration et le type de molécules amphiphiles ou le nombre, la longueur et le degré d'insaturation des chaînes alkyles, etc...

La mésophase hexagonale est un type d'auto-assemblage des molécules de surfactant qui existe dans de nombreux diagrammes de phases *binaires* mettant en jeu un solvant polaire et un surfactant, *ternaires*, où on ajoute un co-surfactant, ou *quaternaires* mettant en jeu également un solvant apolaire. Autant l'utilisation de diagrammes binaires est commune et simple, autant la lecture d'un diagramme ternaire ou pseudo-quaternaire peut nécessiter quelques précisions et recommandations d'usage.

2.1.2.1 FONCTIONNEMENT D'UN DIAGRAMME TERNAIRE -OU PSEUDO QUATERNAIRE-

Un système ternaire ABC est généralement représenté par une grille triangulaire équilatérale. La composition du mélange s'exprime alors en pourcentage massique ou volumique plutôt qu'en concentration. Un degré de liberté est ainsi supprimé par la relation % A+% B+% C=1.

Dans un diagramme ternaire, chaque sommet représente un élément pur et chaque arête correspond à un mélange binaire des éléments joints par l'arête (cf. Figure 29).

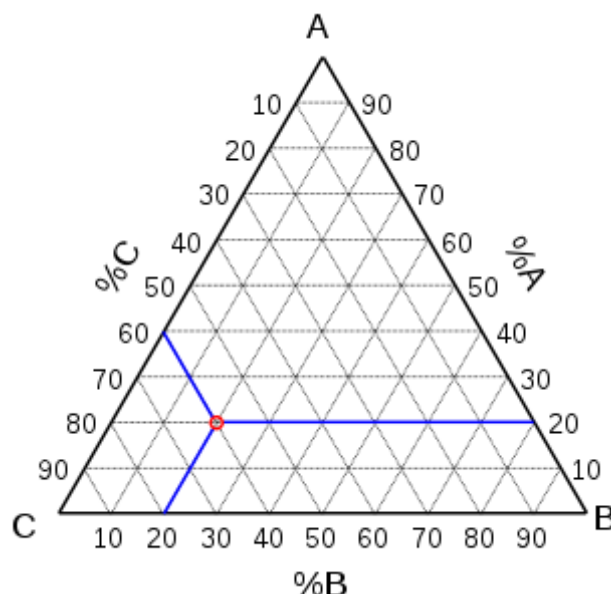


Figure 29 : Représentation d'un diagramme ternaire

La composition correspondant à un point quelconque du diagramme se détermine comme suit : pour connaître le pourcentage de l'élément A, on trace la parallèle au côté opposé au sommet A, passant par le point dont on veut déterminer la composition. Son intersection avec le côté en % A indique le pourcentage de A par lecture de l'échelle. De même pour les éléments B et C. A titre d'exemple, le point représenté ici en rouge a une composition de 20 % en A, 20 % en B et 60 % en C.

Dans la suite du manuscrit, toutes les figures ternaires présentées sont en *pourcentages massiques*. La lecture et l'écriture des diagrammes ternaires a été réalisée en utilisant le programme ProSim Ternary Diagram ou sous Excel.

Le terme de « système pseudo-quaternaire » s'applique à un système dans lequel le rapport entre deux constituants est fixé, si bien qu'on peut l'assimiler à un seul élément.

2.1.2.2 REALISATION DES MELANGES CONDUISANT A DES MESOPHASES HEXAGONALES QUATERNAIRES

Les mésophases hexagonales dopées avec des sels inorganiques, tels que NaCl, ou des sels métalliques de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ et de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, solubles en phase aqueuse, ont été soumises à différents traitements permettant la réduction des sels métalliques :

- des *méthodes radiolytiques*, comme la radiolyse gamma ou les irradiations aux électrons accélérés. Le principe de la réduction radiolytique est présenté dans la Partie 1.2.3.2 tandis que les protocoles expérimentaux sont reportés respectivement dans les paragraphes 2.2.1.1 et 2.2.1.2.

-des *méthodes chimiques* telles que la réduction à l'hydrogène ou la dégradation d'un complexe métallique avec l'hydrazine. Les protocoles expérimentaux sont présentés respectivement dans les parties 2.2.2 et 2.2.3.

La réalisation de nanostructures métalliques en mésophase hexagonale représente la part essentielle de ce travail de thèse, mais la polymérisation radiolytique de monomères de méthacrylate de méthyle est également présentée. Le dopage en précurseurs, métalliques ou monomères, peut s'effectuer aussi bien en phase aqueuse qu'en phase huile.

2.1.2.2.1 PREPARATION DE MESOPHASES HEXAGONALES DOPEES EN SELS METALLIQUES DANS LA PHASE AQUEUSE

Les *Tableau 7* : Composition des échantillons dont la phase aqueuse est dopée en NaCl.

Dans le *Tableau 7*, la composition exacte des mésophases hexagonales quaternaires, dopées avec du NaCl dans la phase aqueuse, est reportée. Leur étude en SAXS a montré que les mélanges réalisés forment bien des mésophases hexagonales qui ont été caractérisées par SAXS. Les résultats seront développés dans le *Chapitre III*.

| Composition échantillons | | CTAB (g) | Phase aqueuse | | Phase organique | O/W | Pentanol (μL) |
|--------------------------|-------|----------|--|------------------------|------------------|------|---------------|
| | | | Dopage de la phase aqueuse en sels métalliques | | Cyclohexane (mL) | | |
| | | | Eau + [sels métalliques Pd-Pt] +[NaCl] (mol/L) | | | | |
| 1,03g | | 2g eau | [NaCl]=0 | [50% Pd-50% Pt]=0M | 0 | 0 | 0 |
| | | | [NaCl]=0 | [100% Pt] = 0,1M | 2,98 | 1,5 | 240 |
| | | | | [25% Pd-75% Pt] =0,1M | | | |
| | | | | [50% Pd-50% Pt] =0,1M | | | |
| | | | | [75% Pd-25% Pt] =0,1M | | | |
| | | | | [100% Pd] = 0,1M | | | |
| | | | [NaCl]=0,1 | [50% Pd-50% Pt] = 0,1M | 4,00 | 2 | 260 |
| | | | [NaCl]=0,2 | | 4,95 | 2,47 | 260 |
| | | | [NaCl]=0,3 | | 6,48 | 3,24 | 280 |
| | | | [NaCl]=0,4 | | 7,46 | 3,73 | 290 |
| | | | [NaCl]=0,5 | | 8,95 | 4,48 | 310 |
| [NaCl]=0,6 | 9,75 | 4,88 | 320 | | | | |
| [NaCl]=0,7 | 10,89 | 5,45 | 320 | | | | |
| [NaCl]=0,8 | 12,03 | 6,02 | 320 | | | | |
| [NaCl]=0,9 | 13,18 | 6,59 | 340 | | | | |

Tableau 8 et 8 présentent la composition des différentes mésophases formées. La phase aqueuse peut être dopée :

- Soit des sels inorganiques, (dans nos expériences, NaCl) présenté dans le *Tableau 7*.
- Soit des sels métalliques (généralement de platine, de palladium) présenté dans le *Tableau 8*.

| | CTAB (g) | Phase aqueuse | | Phase organique | O/W | Pentanol (μL) |
|--------------------------|----------|------------------------------------|------------|------------------|------|---------------|
| | | Dopage de la phase aqueuse en NaCl | | Cyclohexane (mL) | | |
| | | Eau + [NaCl] (mol/L) | | | | |
| Composition échantillons | 1,03g | 2g eau | [NaCl]=0 | 0 | 0 | 0 |
| | | | [NaCl]=0,1 | 2,98 | 1,5 | 240 |
| | | | [NaCl]=0,2 | 4,00 | 2 | 260 |
| | | | [NaCl]=0,3 | 4,95 | 2,47 | 260 |
| | | | [NaCl]=0,4 | 6,48 | 3,24 | 280 |
| | | | [NaCl]=0,5 | 7,46 | 3,73 | 290 |
| | | | [NaCl]=0,6 | 8,95 | 4,48 | 310 |
| | | | [NaCl]=0,7 | 9,75 | 4,88 | 320 |
| | | | [NaCl]=0,8 | 10,89 | 5,45 | 320 |
| | | | [NaCl]=0,9 | 12,03 | 6,02 | 320 |
| | | | [NaCl]=1 | 13.18 | 6.59 | 340 |

Tableau 7 : Composition des échantillons dont la phase aqueuse est dopée en NaCl.

Dans le *Tableau 7*, la composition exacte des mésophases hexagonales quaternaires, dopées avec du NaCl dans la phase aqueuse, est reportée. Leur étude en SAXS a montré que les mélanges réalisés forment bien des mésophases hexagonales qui ont été caractérisées par SAXS. Les résultats seront développés dans le *Chapitre III*.

| Composition échantillons | CTAB (g) | Phase aqueuse | | Phase organique | O/W | Pentanol (μL) | |
|--------------------------|----------|--|------------------------|-----------------------|------|---------------|-----|
| | | Dopage de la phase aqueuse en sels métalliques | | Cyclohexane (mL) | | | |
| | | Eau + [sels métalliques Pd-Pt] +[NaCl] (mol/L) | | | | | |
| | | | | | | | |
| | 1,03g | 2g eau | [NaCl]=0 | [50% Pd-50% Pt]=0M | 0 | 0 | 0 |
| | | | [NaCl]=0 | [100% Pt] = 0,1M | 2,98 | 1,5 | 240 |
| | | | | [25% Pd-75% Pt] =0,1M | | | |
| | | | | [50% Pd-50% Pt] =0,1M | | | |
| | | | | [75% Pd-25% Pt] =0,1M | | | |
| | | [100% Pd] = 0,1M | | | | | |
| | | [NaCl]=0,1 | [50% Pd-50% Pt] = 0,1M | 4,00 | 2 | 260 | |
| | | [NaCl]=0,2 | | 4,95 | 2,47 | 260 | |
| [NaCl]=0,3 | 6,48 | 3,24 | | 280 | | | |
| [NaCl]=0.4 | 7.46 | 3.73 | | 290 | | | |

| | | | | | | |
|--|--|------------|--|-------|------|-----|
| | | [NaCl]=0,5 | | 8,95 | 4,48 | 310 |
| | | [NaCl]=0,6 | | 9,75 | 4,88 | 320 |
| | | [NaCl]=0,7 | | 10,89 | 5,45 | 320 |
| | | [NaCl]=0,8 | | 12,03 | 6,02 | 320 |
| | | [NaCl]=0,9 | | 13,18 | 6,59 | 340 |

Tableau 8 : Composition des échantillons dont la phase aqueuse est dopée en sels métalliques

L'utilisation des mésophases hexagonales comme moyen de mise en forme de la matière peut être réalisée en remplaçant tout ou partie du NaCl par des sels métalliques puis en soumettant ultérieurement la mésophase formée à une réduction *in situ*. Dans le *Tableau 8*, nous avons présenté la composition des mésophases contenant toujours 0,1 M en sels métalliques et si nécessaire un complément en NaCl, pour correspondre au dopage désiré.

Remarquons que l'augmentation de la concentration en sels, inorganiques ou métalliques, est accompagnée de l'ajout croissant de cyclohexane et de pentanol.

Nous venons de voir que le dopage de la phase aqueuse pouvait être réalisé par des sels ou complexes métalliques. La composition de ces sels métalliques peut également être variée : dans l'*encadré rouge* du *Tableau 8*, nous présentons la synthèse de mésophases dans lesquelles les compositions en sels monométalliques en palladium, en platine et quelques compositions bimétalliques intermédiaires ont été effectuées.

Exemple de protocole pour la préparation d'une mésophase hexagonale avec un rapport O/W de 1,5 :

- Une solution aqueuse de NaCl à 0,1 M est préparée en dissolvant une quantité adaptée de NaCl dans l'eau millipore.
- 2 mL de cette solution sont ajoutés à 1,03 g de CTAB. Le mélange est passé au vortex afin de l'homogénéiser. Le CTAB se dissout plus rapidement en chauffant légèrement le mélange opaque dans une étuve à 50° C pendant une dizaine de minutes.
- Lorsque le mélange est transparent et homogène, on y adjoint le volume de cyclohexane qui sied à la concentration en sels (relié à la conductivité ionique) de la phase aqueuse. Pour une concentration de 0,1 M en sels dans la phase aqueuse, on additionnera 2,98 mL de cyclohexane.

- L'addition du cyclohexane entraîne la liquéfaction de la solution micellaire, puis, sous agitation, le cyclohexane est peu à peu incorporé, jusqu'à former un système instable opaque.
- L'ajout de 1-pentanol goutte à goutte, permet d'ajuster la courbure de l'auto-assemblage jusqu'à l'obtention d'une mésophase hexagonale, transparente. Le volume ajouté est de 240 μL .

2.1.2.2.2 PREPARATION DE MESOPHASES HEXAGONALES DOPEES EN COMPLEXES METALLIQUES DANS LA PHASE ORGANIQUE

Cette partie présente la formation des mésophases hexagonales dont la phase organique, confinée dans les tubes, est dopée en complexes métalliques. Les résultats sont présentés dans le *Chapitre IV*.

La réalisation de nanofils de palladium par décomposition du complexe de $\text{Pd}_2(\text{DBA})_3$ par des vapeurs d'hydrazine s'effectue dans des mésophases similaires à celles décrites précédemment, mis à part que le complexe métallique de $\text{Pd}_2(\text{DBA})_3$ est contenu dans le liquide apolaire (cyclohexane ou toluène) à une concentration de $1,5 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Les mésophases ont été réalisées avec différents surfactants (CTAB, SDS ou CPCI) dans les mêmes conditions.

| | Surfactant (g) | Phase aqueuse | Phase organique | O/W | Pentanol (μL) |
|--------------------------|----------------|---|--|-----|----------------------------|
| | | Eau + $[\text{NaCl}]$ (mol/L) | Toluène (mL) dopé à $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ en $\text{Pd}_2(\text{DBA})_3$ | | |
| Composition échantillons | CTAB 1,03g | 2g Solution à $[\text{NaCl}]=0,1\text{M}$ | 2,98 | 1,5 | 20 |
| | SDS 0,8g | | | | 160 |
| | CPCI 0,96g | | | | 300 |

Tableau 9 : Composition des échantillons dont la phase organique est dopée en complexes métalliques

La mésophase obtenue, de couleur brune, est centrifugée afin d'accélérer la stabilisation de la mésophase.

La solution de $\text{Pd}_2(\text{DBA})_3$ présente un maximum d'absorption à 520 nm. Ce pic est également observé dans le cas des mésophases réalisées dans le SDS mais pas dans celles de CTAB et de CPC. Cette différence suggère que le complexe métallique interagit avec le CTAB et le CPC.

2.1.2.2.3 PREPARATION DE MESOPHASES HEXAGONALES DOPEES EN MMA (METHACRYLATE DE METHYLE) DANS LA PHASE ORGANIQUE

Une partie de ce travail de thèse a pour but la synthèse de nanostructures de polymères, en utilisant des mésophases hexagonales comme milieu structurant. Ainsi, en dopant la phase organique, on peut synthétiser des nanofils extrêmement fins. Les applications pourraient aussi bien être industrielle (nanofils polymères conducteurs par exemple pour l'électronique avec une résistance quasi-nulle) qu'académiques (mesure de la température de transition vitreuse T_g en fonction du confinement).

Deux protocoles différents ont permis de mettre à jour l'influence de deux paramètres : la teneur en MMA dans la phase organique (cf. *Tableau 10*) et l'influence du rapport O/W sur le diamètre des nanofils (cf. *Tableau 11*).

Pour faire varier la teneur en MMA dans la phase organique, des mésophases hexagonales sont réalisées avec les mêmes proportions relatives entre les constituants que précédemment, à la différence que la phase organique est un mélange de cyclohexane et de MMA. La teneur volumique en MMA dans la phase organique est progressivement augmentée de 0 % à 100 % dans le *Tableau 10*.

| Composition échantillons | CTAB (g) | Phase aqueuse | Phase organique | | | | Pentanol (μL) |
|--------------------------|-----------------------|---------------|-----------------|------|------------------|----------|---------------|
| | | | Total | | Cyclohexane (ml) | MMA (ml) | |
| | | | % en MMA | ml | | | |
| 1,03g | 2g eau [NaCl]=0,1M | 0% | 2,98 | 2,98 | | 240 | |
| | | 10% | | 2,68 | 0,3 | 190 | |
| | | 20% | | 2,38 | 0,6 | 110 | |
| | | 30% | | 2,09 | 0,89 | 70 | |
| | | 40% | | 1,79 | 1,19 | 20 | |
| | | 50% | | 1,49 | 1,49 | 20 | |
| | | 60% | | 1,19 | 1,79 | 10 | |
| | | 70% | | 0,89 | 2,09 | 0 | |
| | | 80% | | 0,60 | 2,38 | 0 | |
| | | 90% | | 0,30 | 2,68 | 0 | |
| 100% | | 2,98 | 0 | | | | |

Tableau 10 : Composition des échantillons avec une phase organique dopée avec différentes proportions de MMA dans le cyclohexane

Dans un second temps, nous avons choisi arbitrairement un dopage intermédiaire à 30 % en MMA dans la phase organique en changeant cette fois le rapport O/W en modifiant progressivement la quantité en sels inorganiques de la phase aqueuse (*Tableau 11*). La quantité de cyclohexane insérée à l'intérieur des tubes formés est linéairement augmentée, nous verrons l'effet sur la formation des nanofils de polymères et sur leurs propriétés.

| Composition échantillons | 1.03g | CTAB(g) | Phase aqueuse | Phase organique | | | Pentanol (µL) |
|--------------------------|-------|---------|---------------|-----------------|------------------|----------|---------------|
| | | | Eau + [NaCl] | Total | Cyclohexane (ml) | MMA (ml) | |
| | | | | (ml) | | | |
| | | | [NaCl]=0,1 | 2,98 | 2,09 | 0,89 | 70 |
| | | | [NaCl]=0,2 | 4,00 | 2,80 | 1,20 | 90 |
| | | | [NaCl]=0,3 | 4,94 | 3,46 | 1,48 | 120 |
| | | | [NaCl]=0,4 | 6,48 | 4,54 | 1,94 | 140 |
| | | | [NaCl]=0,5 | 7,46 | 5,22 | 2,24 | 130 |
| | | | [NaCl]=0,6 | 8,95 | 6,26 | 2,69 | 150 |
| | | | [NaCl]=0,7 | 9,75 | 6,82 | 2,93 | 160 |
| | | | [NaCl]=0,8 | 10,89 | 7,62 | 3,27 | 150 |
| | | | [NaCl]=0,9 | 12,03 | 8,42 | 3,61 | 160 |
| | | | [NaCl]=1 | 13,18 | 9,22 | 3,96 | 170 |

Tableau 11 : Composition des échantillons avec une phase organique dopée à 30% v/v en MMA dans le cyclohexane avec différentes tailles de tubes

Les résultats correspondant à cette partie sont reportés et discutés dans le *Chapitre IV*.

2.1.2.2.4 STABILISATION DE LA STRUCTURE DE LA MESOPHASE

Une fois les différents constituants mélangés dans les proportions adéquates, la mésophase peut mettre un certain temps à s'ordonner parfaitement jusqu'à son état d'équilibre. Cette évolution de la structure au cours du temps, qui a été relevée à de nombreuses reprises^{124, 175}, peut s'avérer gênante pour nos manipulations. On accélère le processus en appliquant la procédure suivante, permettant son utilisation immédiate :

- on augmente modérément la température de la mésophase (50 °C), permettant une augmentation de la mobilité des espèces et une diminution de la viscosité.
- La mésophase est centrifugée à 3000 rpm pendant 20 minutes.

2.1.3 SYNTHÈSES EN SOLUTION AQUEUSE

2.1.3.1 SYNTHÈSES EN SOLUTION DANS LE PAA

Nous avons synthétisé des nanoparticules mono- et bimétalliques Pt-Pd de différentes compositions en solution. Pour cela, nous avons irradié des solutions aqueuses contenant :

- les précurseurs métalliques ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ et/ou $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$) à une concentration finale comprise entre 10^{-2} et $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- un polymère permettant de limiter le phénomène de croissance et d'aggrégation des nanoparticules. Nous avons employé l'acide polyacrylique (PAA), à une concentration finale typique de $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
- de l'alcool (2-propanol à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ dans nos expériences), assurant la capture des radicaux oxydants OH^\bullet lors de l'irradiation et donnant lieu à la formation de radicaux réducteurs. (mécanisme décrit dans le *paragraphe 1.2.3.2.5*)

La solution est ensuite scellée par un septum puis désaérée au N_2 en vue d'être irradiée.

2.1.3.2 SYNTHÈSE DU COMPLEXE D'OR TRIETHYLENE DIAMINE

La synthèse de nanostructures Pt/Au a été réalisée par co-réduction des sels métalliques. Le sel d'or employé est le $\text{Au}(\text{en})_3$. Sa synthèse est reportée dans le protocole ci-dessous :

Une solution de 0,5 mL d'éthylène diamine (pureté >99,5%) diluée dans 2,5ml d'éther éthylique anhydre (>99,7%) est ajoutée à une solution contenant 0,5g de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et 5 mL d'éther. Il se forme alors un précipité jaune qui présente l'aspect d'une gomme. La solution est éliminée et le précipité est re-dissout dans 0,5 mL d'eau distillée. Le complexe $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$ est précipité par addition de 5ml d'éthanol absolu. L'opération dissolution-précipitation est renouvelée une seconde fois. Après séchage sur fritté à température ambiante, le complexe est conservé sous forme de poudre à l'abri de la lumière. Le complexe $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$ se présente sous la forme d'une poudre jaune pâle et se dissout à température ambiante dans l'eau distillée.

2.2 MÉTHODES DE RÉDUCTION DES SELS MÉTALLIQUES ET/OU DE POLYMERISATION

Typiquement, la synthèse de nanomatériaux est réalisée par réduction des sels métalliques ou par polymérisation radicalaire en présence d'agents de stabilisation. Dans les mésophases, l'agent de stabilisation est l'auto-assemblage des molécules de surfactant. En solution, nous avons ajouté un polymère de type poly(alcool vinylique) (PVA) ou acide polyacrylique (PAA) afin de limiter la croissance des nano-objets.

Une fois les mésophases et les solutions préparées, elles peuvent être soumises à diverses techniques de réduction utilisant la radiolyse gamma, les électrons accélérés, ou une méthode

chimique telle que la réduction à l'hydrazine, au CO ou à l'hydrogène. La radiolyse gamma est utilisée aussi bien pour la réduction des sels métalliques que pour la polymérisation des monomères.

2.2.1 SYNTHÈSE RADIOLYTIQUE DE NANO-OBJETS

2.2.1.1 RADIOLYSE CONTINUE

2.2.1.1.1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

La source de rayonnement ionisant gamma utilisée au sein du laboratoire (*Figure 30*) est une source panoramique de ^{60}Co se présentant sous la forme d'un barreau cylindrique stocké dans un container de plomb dont l'escamotage est télécommandé depuis la salle de commande.

Les échantillons sont placés par l'opérateur dans la chambre panoramique, pièce où se déroule l'irradiation, délimitée par des murs radioprotecteurs et une porte coulissante en plomb. Des échantillons de volumes très variables, de quelques microlitres à quelques litres, peuvent être irradiés.

Lors de la sortie du barreau radioactif hors du container, l'ensemble du volume de la pièce est irradié avec un débit de dose dépendant de la distance par rapport à la source radioactive de cobalt 60.

L'activité initiale de la source en 1995 était de 7000 Curies lors de son installation. Le débit de dose maximal au début de ce travail de thèse, en septembre 2009, était de 1850 kGy.h^{-1} .

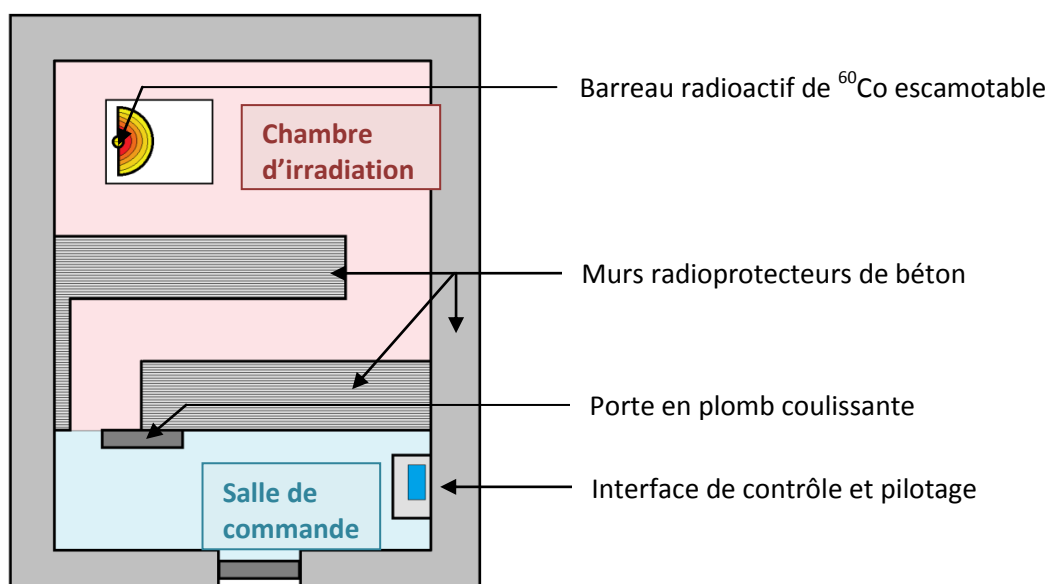
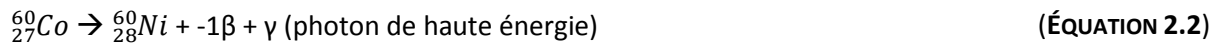


Figure 30 : Schéma du complexe d'irradiation γ panoramique au LCP

La fabrication de ce radio-isotope artificiel se fait par activation neutronique du ^{59}Co , élément naturel stable selon la réaction :



Sa décroissance radioactive, caractérisée par une période de 5,27 années, se produit par l'émission d'une particule β^- d'une énergie de 0.31 MeV et de raies γ de 1,17 et 1,33 MeV.



La première est absorbée par l'enveloppe étanche du barreau de ${}^{60}\text{Co}$ tandis que les secondes traversent et irradient les échantillons.

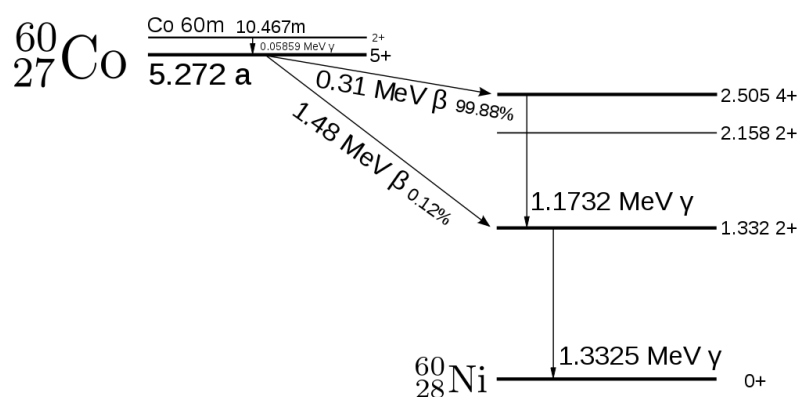


Figure 31: Émission radioactive α , β et γ du ${}^{60}\text{Co}$

La radiolyse repose sur l'irradiation continue par un rayonnement ionisant de l'échantillon.

2.2.1.1.2 DOSIMETRIE

Une dosimétrie est une technique visant à évaluer la dose de rayonnement absorbée par un matériau. Au laboratoire, pour déterminer la dose et le débit de dose employé lors de nos expériences, nous avons utilisé la dosimétrie de Fricke. Son principe, sa mise en œuvre et le traitement des données obtenues sont présentées en annexe.

2.2.1.1.3 DETERMINATION DU RENDEMENT RADIOLYTIQUE DE LA REDUCTION D'ESPECES METALLIQUES

Le rendement radiolytique, défini au *Chapitre I*, est la quantité de molécules créées ou disparues par unité d'énergie déposée dans le milieu. Il s'exprime en mol.J^{-1} (S.I) ou plus couramment en molécules/100 eV. Ce rendement dépend fortement du type de rayonnement ionisant (énergie, TEL) et du milieu irradié (température, pH, concentration en espèces dissoutes) comme nous l'avons vu au *Chapitre I*.

Un des objectifs visés dans cette thèse est de former des nanostructures métalliques par radiolyse de solutions de précurseurs métalliques oxydés. Il est par conséquent essentiel de connaître précisément le rendement radiolytique des espèces réductrices dans les conditions de l'expérience.

Dans un milieu aqueux désaéré, contenant un alcool ou du formiate pour capter les radicaux oxydants OH^\bullet , les espèces réductrices radio-induites sont e_{aq}^- et le radical alcool, produits avec des rendements de 0,28 et 0,34 $\mu\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$ respectivement (cf. *Tableau 2*).

Avec un alcool :



Avec le formiate :



La somme des rendements radiolytiques des espèces réductrices correspond au *rendement radiolytique maximum de réduction* $G_{\text{red}}(\text{max}) = 0,62 \mu\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$ (ou 6,2 espèce/100 eV).

Dans le cas où tous les radicaux seraient captés uniquement par le soluté, alors le rendement de réduction du sel métallique serait égal à $G_{\text{red}}(\text{max})$. Pour réduire radiolytiquement une solution de concentration C d'ions métalliques M^{z+} , il est nécessaire de produire au minimum $C \cdot z$ radicaux réducteurs, si le rendement radiolytique est maximal. Ce nombre de radicaux réducteurs est alors atteint pour une dose reçue par l'échantillon D telle que

$$D = \frac{z * C * f}{G_{\text{red}}(\text{max}) * \rho} \quad (\text{ÉQUATION 2.7})$$

Avec

- D la dose en Gray nécessaire à la réduction totale des sels métalliques
- z le degré d'oxydation
- C la concentration en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- f un facteur multiplicatif relatif aux unités et égal à 9,65
- G le rendement radiolytique maximum de réduction exprimé en molécules/100eV
- ρ la masse volumique de la solution

En réalité, ce cas de figure est rarement atteint pour plusieurs raisons :

- Lorsque la concentration en soluté est importante, la probabilité qu'un radical réducteur rencontre le soluté est importante, à contrario, lorsque la concentration en soluté est plus faible, la probabilité de recombinaison inter-radicalaire augmente ; le rendement radiolytique de réduction du sel métallique est minoré.
- Le potentiel rédox de l'électron solvaté est de $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{e}^-_{\text{aq}}) = -2,9 \text{ V/ENH}$ tandis que celui du radical alcool est de $E^\circ((\text{CH}_3)\text{CO}/(\text{CH}_3)_2\text{C}^\bullet\text{OH}) = -1,8 \text{ V/ENH}$ à pH7. Si un sel métallique a un potentiel rédox compris entre ces deux valeurs, le radical alcool ne permettra pas sa réduction diminuant d'autant le rendement de réduction radiolytique du sel métallique.

La réduction des sels métalliques et la formation des nanoparticules peuvent être suivies par spectroscopie d'absorption UV-Visible avec la dose croissante.

Dans le cas où les solutions vérifient la loi de Beer-Lambert, la concentration des espèces réduites est directement proportionnelle à la densité optique mesurée :

$$C = \frac{DO}{\epsilon_{\text{at}} * l} \quad (\text{ÉQUATION 2.8})$$

Avec C la concentration (mol/L)

DO la densité optique ou absorbance

l la longueur de la cuve en cm

ϵ_{at} le coefficient d'extinction atomique des agrégats métalliques.

Expérimentalement, une série de spectres est réalisée sur un échantillon à différents temps d'irradiation à une même position (*cf. Figure 32, a*). Le maximum d'absorption est relevé à la longueur d'onde caractéristique de l'agrégat, en fonction de la dose reçue (*cf. Figure 32, b*) pour conduire au calcul du rendement radiolytique effectif et du rendement radiolytique maximal effectif.¹⁷⁶

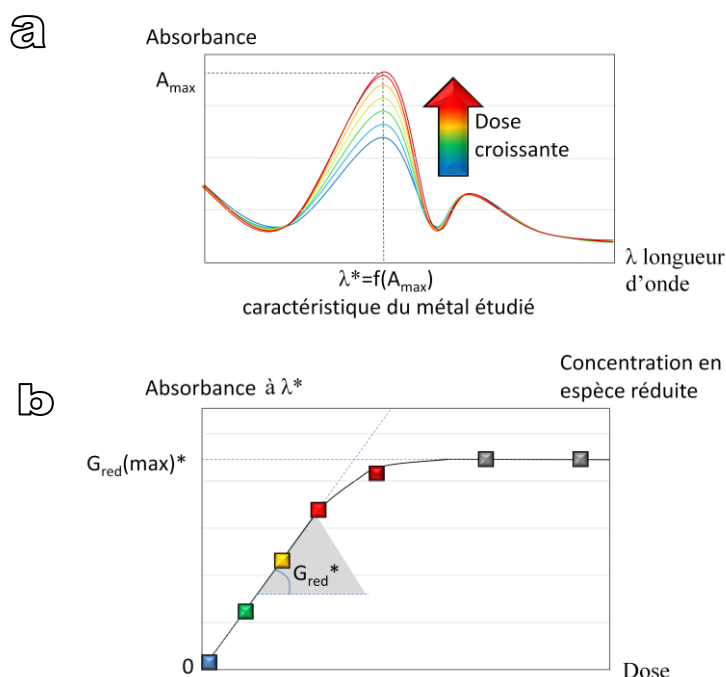


Figure 32 : Détermination expérimentale du rendement radiolytique d'un sel métallique dans un milieu donné

D'après la Figure 32 b, en début d'irradiation, la formation d'espèces réduites est linéaire avec la dose. Le rendement radiolytique effectif G_{red}^* est constant dans cette gamme et est calculé grâce à la pente de la régression linéaire.

En fin d'irradiation, la courbe présente un palier de saturation correspondant à la réduction totale des sels métalliques, la quantité d'atomes réduits est alors égale à la quantité initiale d'atomes à réduire.

La dose reçue par l'échantillon doit être choisie sur le plateau afin que l'ensemble des sels métalliques soient réduits. Cependant, la dose reçue ne doit pas trop excéder la dose requise sous peine d'endommager les autres molécules du milieu (surfactant, monomère, pouvant engendrer une réticulation par exemple).

2.2.1.2 ÉLECTRONS ACCELERES

Les irradiations aux électrons accélérés ont été effectuées par l'entreprise Léoni Studer Hard, en Suisse, en collaboration avec Günthard Conrad.

Les électrons sont générés par un filament sous tension, puis accélérés dans un vide de 10^{-5} à 10^{-9} Torr par un accélérateur d'électrons de type Rhodotron, développé par le CEA et récompensé par de nombreux prix scientifiques. Cet instrument délivre un faisceau de haute énergie (jusqu'à 10 MeV) avec une puissance de 200 kW. Le débit de dose moyen est de 2200 kGy.s^{-1} (soit $7,9 \text{ MGy.h}^{-1}$).

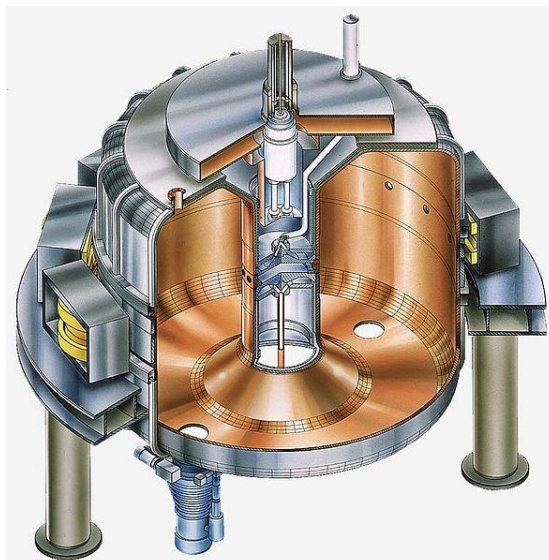


Figure 33 : Accélérateur d'électrons Rhodotron en coupe

La pénétration du faisceau (3 à 4 cm) est largement supérieure à l'épaisseur de l'échantillon (1 cm).

Les expériences sont effectuées à température ambiante, les échantillons sont bouchés avec un septum étanche puis désaérés au N₂ avant irradiation.

L'expérience délivre une grande quantité d'énergie en un temps court, entraînant un échauffement de l'échantillon de l'ordre de 10 °C pour 20 kGy déposés. Les mésophases lyotropes sont sensibles à la température donc l'irradiation est effectuée en plusieurs temps afin de ne pas déstabiliser la mésophase par une température excessive.

La dose d'électrons accélérés délivrée aux échantillons est mesurée en interne par l'entreprise Léoni Studer Hard par un dosimètre à l'alanine.

2.2.2 REDUCTION A L'HYDROGENE

Les expériences de réduction à l'hydrogène ont été réalisées en collaboration avec Dr. Vincent Huc du Laboratoire de Chimie Inorganique (LCI) de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO).

Les sels métalliques sont facilement réduits par l'hydrogène, cette méthode est employée couramment dans la littérature pour la production de nanostructures.^{177, 178}

Ce dispositif permet d'effectuer la réduction des sels métalliques en jouant sur plusieurs paramètres : la température de la bombe, la pression en H₂ et la durée de réduction.

Manomètre indiquant la pression d'hydrogène entrante dans le montage

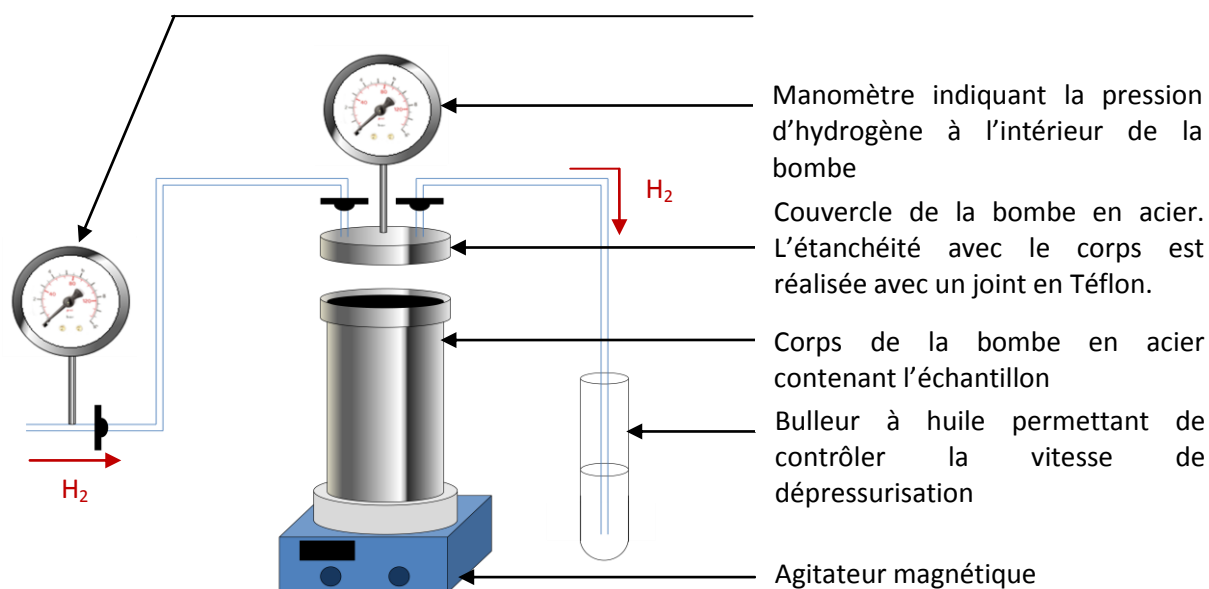


Figure 34 : Schéma du montage de réduction à l'hydrogène

Expérimentalement, les échantillons sont insérés dans une bombe en acier. Le couvercle, scellé par un dispositif vissé au corps et étanchéifié par la présence d'un joint en téflon qui permet de résister à une pression jusqu'à 40 bars. Les manomètres permettent de contrôler la pression d'hydrogène introduite dans le système et dans la bombe. Après un temps défini de réduction, la valve de sortie est ouverte afin de dépressuriser la bombe. La vitesse de dépressurisation est réglée afin que les échantillons ne soient pas projetés brutalement hors de la bombe sous l'effet d'une grande différence de pression.

Les nano-objets sont ensuite extraits de la mésophase par plusieurs cycles de centrifugation et de lavage à l'isopropanol.

2.2.3 REACTION A L'HYDRAZINE

La synthèse de mésophases dont la phase organique est dopée en complexes métalliques est présentée précédemment dans la *Partie 2.1.2.2.2*. Le Pd^0 est stabilisé par des ligands organiques. La déstabilisation du complexe conduit à l'agrégation des atomes de palladium. La formation de nanostructures métalliques de palladium a été conduite en présence de vapeur d'hydrazine.

Expérimentalement, une faible épaisseur de mésophase est répartie sur le fond d'un flacon à large col. Ce flacon est inséré verticalement dans un récipient contenant quelques millilitres d'hydrazine. L'hydrazine est préalablement séchée sur une poudre de sulfate de magnésium anhydre Mg_2SO_4 afin que la vapeur d'hydrazine ne contienne qu'un minimum d'humidité. En effet cette humidité peut

provoquer la déstabilisation de la mésophase hexagonale. Le récipient est scellé pour une durée de 48h.

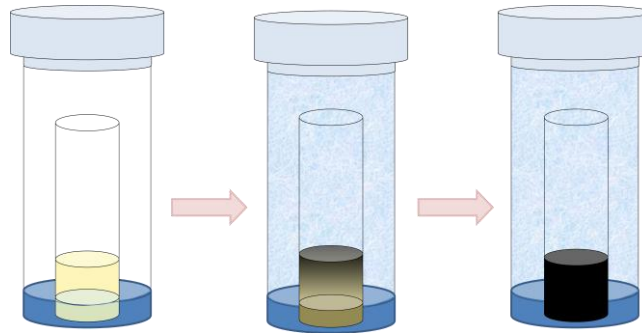


Figure 35 : Descriptif de la méthode de l'agrégation par l'hydrazine

2.3 METHODES DE CARACTERISATION

Pour caractériser les nanostructures, de nombreuses techniques expérimentales peuvent être utilisées comme la spectrométrie de masse, la diffraction, la microscopie et d'autres techniques de spectroscopie.¹⁷⁹

2.3.1 MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION

La microscopie électronique en transmission est une technique dans laquelle un flux d'électrons accélérés interagit avec un échantillon déposé sur une grille, afin de former une image.

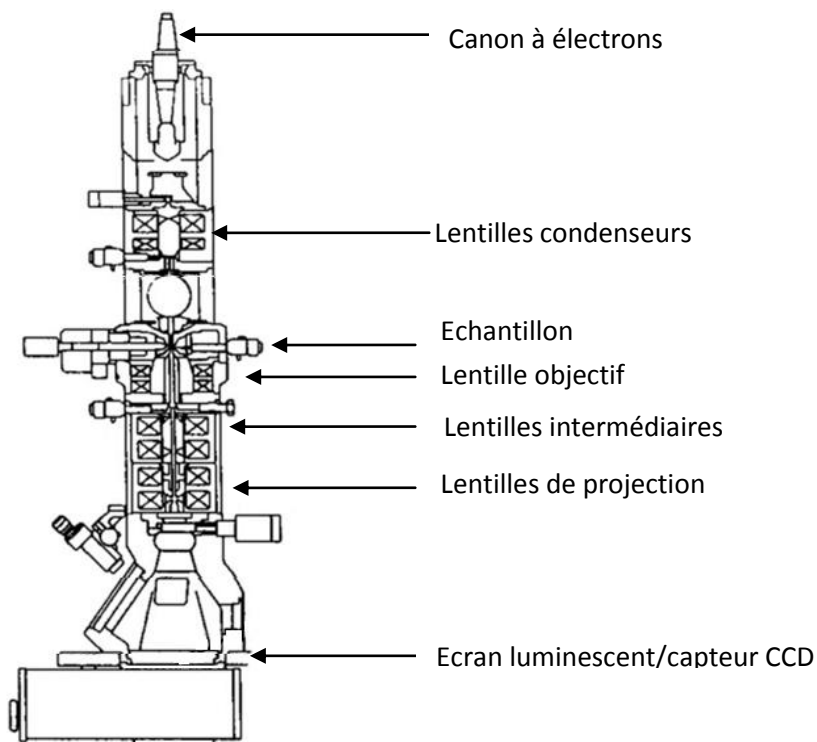


Figure 36 : Schéma des éléments constitutifs d'un microscope électronique en transmission.

Lors de cette thèse, plusieurs microscopes (*conventionnel*, *haute résolution* et *STEM*) ont été employés en adoptant différents modes (mode *diffraction*, mode *champ clair*) qui ont été parfois couplés à d'autres techniques d'analyse comme la spectrométrie d'émission des électrons (EDS).

Le microscope conventionnel, un JEOL JEM 100 CXII à 100 kV du Laboratoire de Réactivité de Surface de l'Université Paris VI en collaboration avec Patricia Beaunier, est utilisé en mode champ clair et en mode diffraction. (cf. *Annexe 1* pour le principe)

Deux microscopes haute résolution, appuyés par des équipements différents ont été utilisés. Ces microscopes permettent d'accéder à des images à fort grossissement, autorisant l'observation des colonnes d'atomes et des franges d'interférence entre les faisceaux transmis et diffractés. A la différence des microscopes conventionnels dont le contraste est basé sur la diffraction, ici, on utilise le contraste de phase.

Le premier microscope haute résolution, un JEOL JEM 2010, équipé d'un filament de LaB₆ à 200 kV, appartenant au Laboratoire de réactivité de surface à l'Université Paris VI, en collaboration avec Patricia Beaunier, offre une résolution à l'échelle de l'Angström (résolution périodique 1,4 Å, résolution ponctuelle 1,94 Å) et permet d'obtenir des informations sur l'arrangement atomique des atomes en *mode champ clair*. Il est doté d'une caméra 4008 X 2672 pixels CCD (Gatan Orius SC1000). Les analyses chimiques ont été obtenues par un microanalyseur EDS (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) (PGT-IMIX PC) avec une taille de sonde minimale de 20 nm. En EDS, lorsque le flux d'électrons incident traverse l'échantillon, il transfère assez d'énergie aux électrons de la couche interne des atomes pour les éjecter en laissant un trou. Un électron de la couche de valence est alors désexcité et « bouche » le trou en émettant un rayonnement X dont l'énergie dépend de l'atome considéré. Pour générer un spectre, le détecteur décompte le nombre de rayons X en fonction de leur énergie. De tels spectres peuvent permettre de remonter à une composition semi-quantitative lorsque le détecteur est calibré.

Ce microscope haute-résolution permet de réaliser des FFT (Fast Fourier Transformation). La FFT est un algorithme de calcul, intégré dans le logiciel de traitement d'image, qui permet de décomposer un signal (par exemple une image de cristal présentant des lignes périodiques correspondant aux plans atomiques) en une somme de fonctions. La transformée de Fourier inverse permet d'obtenir une image dans l'espace réel à partir d'une image complexe dans l'espace de Fourier.¹⁸⁰

Le second microscope haute résolution, un JEOL ARM 200 kV a été utilisé en collaboration avec Daniel Bahena et Miguel Yacaman du département « Physics & Astronomy » de l'Université du Texas à San Antonio. Ce microscope permet de faire de la FEG-STEM (*Field Emission Gun Scanning Transmission Electron Microscopy*) et de la HR-TEM. Le canon à électrons de type FEG permet la production d'un flux d'électrons avec une grande cohérence par rapport à celui d'un filament et d'une plus grande brillance. La STEM est une technique dans laquelle une fine sonde (expérimentalement 9C (23,2 pA) avec une taille d'ouverture de la lentille condensatrice de 40 μm) scanne l'échantillon en mode champ clair. Ensuite, le détecteur lit le signal et le convertit en une valeur de luminosité pour former une image. Le microscope est équipé d'un correcteur d'aberration CEOS Cs sur la lentille condensatrice permettant de réduire la résolution périodique à 0,08 Å.

Des expériences de HAADF-STEM (*High Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy*) ont permis de réaliser un contraste en Z^2 entre les différents composants de la nanoparticule à travers l'observation des électrons diffusés. Les électrons diffusés résultent de l'interaction des électrons accélérés avec le nuage électronique des atomes de fort Z, plus le numéro atomique est important, plus les électrons accélérés sont diffusés, d'où le contraste en numéro atomique. Les images de HAADF-STEM sont acquises avec une longueur de caméra entre 8 cm/6 cm et un angle de collection de 68–280 mrad/90–270 mrad.

Les images de BF-STEM (*Bright Field Scanning Transmission Electron Microscopy*) sont obtenues en utilisant une ouverture de 3 μm /1 μm et un angle de collection de 17 mrad /5,6 mrad (avec une longueur de caméra de 8 cm).

2.3.1.1 PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Pour une observation en microscopie électronique, les échantillons doivent être conducteurs, résistants à l'impact du faisceau électronique, à un vide poussé et suffisamment mince afin que le faisceau puisse être transmis.

En ce qui concerne l'épaisseur critique d'un échantillon, il n'existe pas de critère simple de définition. En règle générale, l'épaisseur est comprise entre quelques dizaines et centaines de nanomètres.

Les nano-objets que nous avons synthétisés ont une taille de l'ordre de la centaine de nanomètre. Ils peuvent donc être déposés sur la grille tels quels. Il n'est pas nécessaire d'employer une technique d'affinage pour les observer.

Plusieurs cycles de lavage à l'isopropanol suivi d'une extraction par centrifugation sont nécessaires pour que les nano-objets soient débarrassés en grande partie des surfactants de la mésophase qui a servi à leur formation afin de ne pas gêner l'observation. Ils sont dispersés une dernière fois dans

l'isopropanol avant d'être déposés sur la grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone, transparente aux électrons. 2 à 5 gouttes sont déposées sur la grille en fonction de la concentration en nano-objets dans la solution. Après le dépôt, la grille est séchée sous un flux léger d'azote.

Les tailles caractéristiques des nanoballes, telles que la largeur des pores ou des murs, ou celles des nanoparticules ont été évaluées en moyennant plusieurs mesures sur des images de microscopie en utilisant le programme Image J.

2.3.2 MICROSCOPE A FORCE ATOMIQUE (AFM POUR ATOMIC FORCE MICROSCOPE)

2.3.2.1 MONTAGE EXPERIMENTAL

Le montage expérimental employé est celui de l'Institut des NanoSciences de Paris de l'Université Pierre et Marie Curie, en collaboration avec Dr. Rana Fahra. Le principe de l'AFM est présenté en *Annexe 1 - paragraphe 5.1.2*.

Le microscope utilisé de type Nanoscope III (Digital Instruments). Les cantilevers employés sont en silicium et possèdent une constante de raideur comprise entre 31 et 77 N.m⁻¹, avec une fréquence de résonance comprise entre 299 et 402 kHz. La fréquence de balayage est de 1,0 Hz.

2.3.2.2 PREPARATION DES ECHANTILLONS

Le dépôt des échantillons s'est effectué sur une plaque 1 cm x 1 cm de silicium, obtenus auprès de Dr. Rana Fahra du Laboratoire d'Analyse et Contrôle des Systèmes (LACS) de l'ECE Paris. Les plaques de silicium doivent être préalablement nettoyées de toutes traces de contaminant ; elles sont immergées dans un mélange 3 : 1 d'acide sulfurique et l'eau oxygénée (mélange piranha). Ce mélange conduit à la formation de l'acide de Caro (acide peroxy-sulfurique H₂SO₅) permettant d'ôter la couche de polluants organiques à la surface de la plaque.

60 µL de solution contenant l'échantillon sont déposés à la surface de la plaque de silicium préparée, puis le solvant est évaporé sous un flux d'azote.

2.3.3 SAXS ET WAXS

L'étude de composés par les rayons X permet d'obtenir des renseignements sur la structure 2D/3D (densité, structuration), sur l'arrangement des atomes au sein des particules (cristallin/amorphe)

On s'intéresse à la diffusion élastique, c'est-à-dire un changement de direction du vecteur d'onde, sans perte d'énergie. Seuls les électrons diffusent les RX donc l'intensité diffusée est faible devant I₀.

2.3.3.1 MONTAGE EXPERIMENTAL UTILISE

Les expériences de SAXS ont été réalisées lors de mes séjours à Montpellier en collaboration avec Laurence Ramos et Philippe Dieudonné du Laboratoire Charles Coulomb à Montpellier sur des dispositifs propres à leur laboratoire. Les mésophases dopées en sels (NaCl ou métalliques) ou en polymères ont été analysées par SAXS avant et après irradiation. Les poudres des nanoballes, extraites de mésophases irradiées, ont été également observées par WAXS.

Les mésophases sont insérées délicatement dans des capillaires en verre de 1,5 mm de diamètre (de GLAS Co., Allemagne) puis scellés afin d'éviter leur dessèchement tandis que les poudres sont prises en sandwich entre 2 feuilles de Kapton, membrane invisible aux RX.

D'un point de vue expérimental, le montage SAXS et de WAXS comporte une anode tournante de cuivre, génératrice de RX, équipée de deux miroirs paraboliques, ceci afin d'obtenir un faisceau le plus collimaté (parallèle) possible de RX de Cu K α (longueur d'onde $\lambda = 0,154$ nm). Les faisceaux diffusés sont collectés sur un détecteur bidimensionnel situé à grande distance de l'échantillon pour une expérience de SAXS et à une distance plus réduite dans le cas d'une expérience de WAXS.

Traitement du signal :

Les données brutes sont corrigées du fond de diffraction du détecteur ainsi que de l'intensité d'un capillaire vide et de la transmission de l'échantillon. Les données corrigées sont ensuite traitées pour extraire le signal grâce au logiciel Fit2D. Dans un souci de présentation, le maximum des courbes est fixé arbitrairement à 10 par ajout ou soustraction d'une constante.

2.3.3.2 SAXS DE MESOPHASES

Les mésophases en général présentent quelques particularités à se remémorer lors de l'analyse des figures de diffusion. Durant le temps de l'expérience, (au minimum quelques minutes) toutes les orientations et les fluctuations dynamiques des auto-assemblages sont moyennées. Les fluctuations provoquent un élargissement sensible du pic par rapport à des structures rigides bien définies. Une autre particularité de la matière molle est liée aux faibles variations de la densité électronique entre ces milieux de polarité différente, ce qui suscite une faible intensité de diffusion des rayons X. Le détecteur doit être particulièrement sensible.

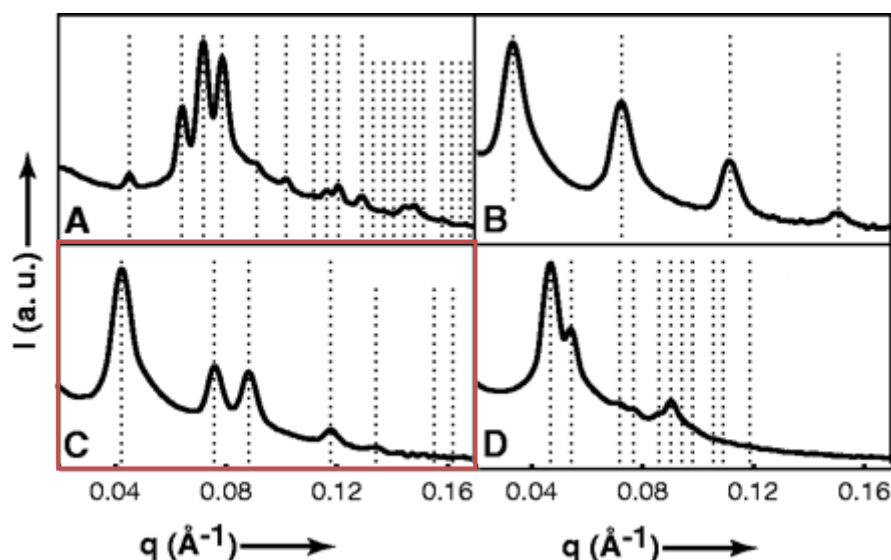


Figure 37 : Superposition des positions des pics théoriques attendus en SAXS, en pointillés, d'une mésophase a) cubique $Pm\bar{3}n$, b) lamellaire, c) hexagonale et d) cubique $Ia\bar{3}d$ et d'un exemple de spectre typique d'une mésophase correspondante, en trait continu.

Le signal correspondant à la SAXS d'une mésophase hexagonale orientée, présente des pics de Bragg, avec des ratios de distance caractéristiques d'une structure bidimensionnelle dans l'espace direct ($1 : \sqrt{3} : \sqrt{4} : \sqrt{7} : \sqrt{9} : \sqrt{12}$).¹⁸¹

2.3.4 SPECTROMETRIE PHOTOELECTRONIQUE X (XPS)

2.3.4.1 MONTAGE EXPERIMENTAL

Le montage de spectroscopie de photoélectrons induits par des rayons X (généralement abrégé par le sigle XPS, de l'anglais « X-ray photoelectron spectroscopy ») utilisé se situe à l'Université de Versailles Saint-Quentin, les analyses ont été réalisées en collaboration avec Pr. Arnaud Etcheberry et Jackie Vigneron de l'Institut Lavoisier de Versailles, à l'Université de Versailles Saint-Quentin

Les dépôts pour les analyses XPS sont réalisés sur une feuille d'indium, préalablement préparée par une succession de bains d'acide sulfurique, chlorhydrique et de plusieurs lavages à l'eau déionisée afin de supprimer la couche d'oxyde formée à sa surface. L'échantillon en suspension dans une solution est ensuite séché sous un flux de N_2 .

L'analyseur XPS est un Thermo Electron ESCALAB 220i-XL. L'excitation est réalisée par un faisceau RX, de la bande $K\alpha$ de l'aluminium. Les photoélectrons sont détectés perpendiculairement au support.

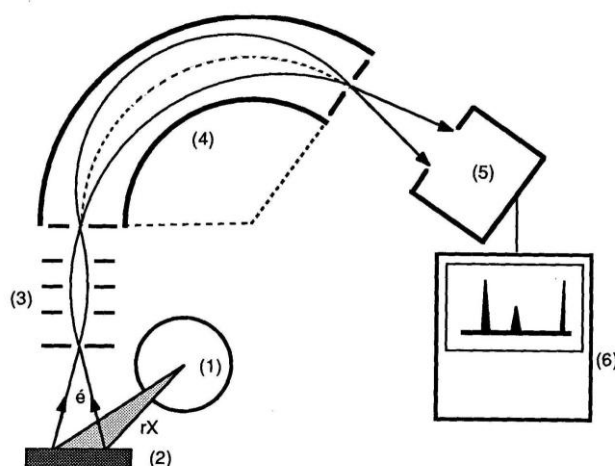


Figure 38 : Schéma d'un montage d'XPS

2.3.5 MICROSCOPIE CONFOCALE A FLUORESCENCE

2.3.5.1 MONTAGE EXPERIMENTAL ET PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les échantillons, se présentant sous la forme d'un colloïde (ou suspension) dans un mélange éthanol/cyclohexane de rapport dépendant de l'expérience, sont déposés sur une lame de verre par spin-coating (à la tournette) afin de permettre un dépôt homogène par rotation de la lame (à une vitesse de 1000 rpm). La dilution est choisie de manière à obtenir, après dépôt, des particules séparées les unes des autres par une distance de l'ordre d'un micron. Pour éviter la formation d'agrégats, la solution est passée aux ultra-sons.

La lame d'échantillon est déposée sur un dispositif piézoélectrique, piloté par ordinateur, permettant un balayage sur une zone de $80 \times 80 \mu\text{m}$ avec une précision de l'ordre de 10 nm. Une interface nous permet de positionner et de pointer la nanostructure à étudier.

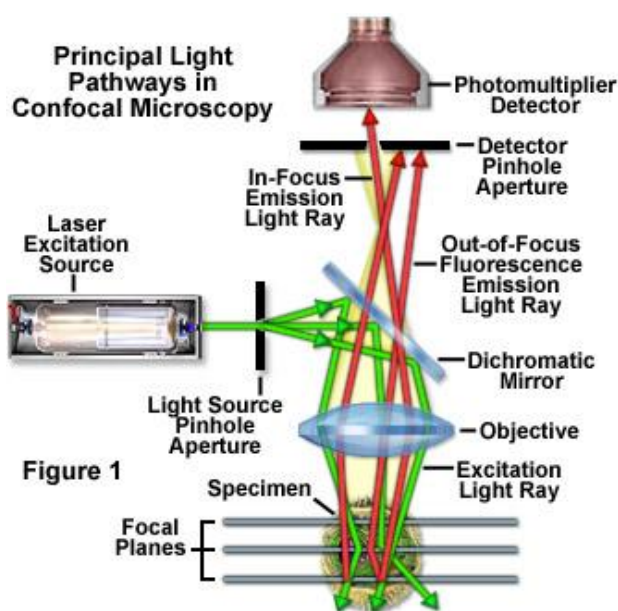


Figure 39 : Microscope confocal à fluorescence

En première approche, les nanocristaux sont éclairés par une lampe UV en champ large. On peut alors observer la fluorescence d'un ensemble de nanostructures à l'œil nu. Les nanocristaux peuvent aussi être excités individuellement par un faisceau laser focalisé de 405 nm de longueur d'onde. Un miroir dichroïque sépare le faisceau d'excitation et l'émission.

L'analyse de la fluorescence émise par un nano-objet individuel se fait à l'aide d'un dispositif de microscopie confocale à fluorescence (Olympus IX71 inversé). Grâce à un montage en mode confocal, le microscope permet d'isoler la lumière provenant d'une faible surface de l'échantillon observé.

2.3.6 ISOTHERMES D'ADSORPTION

2.3.6.1 MONTAGE EXPERIMENTAL

Pour déterminer la surface spécifique, nous avons appliqué la méthode de BET¹⁸² puis pour déterminer le diamètre moyen des pores, la méthode de Barrett- Joyner- Halenda (BJH)¹⁸³.

En pratique, différents gaz peuvent être employés pour réaliser une isotherme d'adsorption, en adéquation avec la taille des pores du matériau et la surface spécifique à mesurer. Pour mesurer une mésoporosité, le diazote est couramment employé.

Les nanoballes, lavées dans plusieurs bains d'acétone puis d'éther, sont séchées dans un four à 30°C sous pression réduite pendant quelques heures, puis désaérés et activées pendant 24 heures de 30° jusqu'à 200°C sous vide primaire. L'isotherme d'adsorption de N₂ est enregistrée sur un appareil Belsorp-Mini (BelJapan Inc.) dans les conditions standards.

CHAPITRE III :
SYNTHESE DE
NANOSTRUCTURES
METALLIQUES DANS LA PHASE
AQUEUSE DE MESOPHASES
HEXAGONALES

Maintenant que les bases, sur lesquelles ce travail s'est construit, sont jetées, nous allons aborder la partie résultats et discussion de cette thèse. Cette partie est subdivisée en deux chapitres.

Le premier chapitre sur les résultats (chapitre III) traitera de la synthèse radiolytique de nanostructures métalliques dans la phase aqueuse des mésophases hexagonales tandis que le second (chapitre IV) traitera de la synthèse de nanostructures métalliques mais aussi polymères dans la phase organique, confinée à l'intérieur des tubes.

3 CHAPITRE III. SYNTHÈSE DE NANOSTRUCTURES MÉTALLIQUES DANS LA PHASE AQUEUSE DES MESOPHASES HEXAGONALES

Ce chapitre traite de la synthèse de nanostructures métalliques grâce à la réduction par radiolyse *in situ* des sels métalliques, confinés dans la phase aqueuse d'une mésophase hexagonale. Le chapitre III comprend deux parties principales :

- la première partie présente les résultats obtenus par radiolyse gamma, principalement sur le système Pd-Pt, mais aussi sur Pt-Au. Les nanostructures bimétalliques obtenues sont poreuses et l'effet de plusieurs facteurs est étudié. L'accent est particulièrement porté sur la variation de la porosité et de la composition au sein des nanostructures. Une sous-partie concernera les résultats obtenus par la réduction des sels métalliques de palladium et de platine par l'hydrogène.
- la seconde partie concerne la synthèse de nanofils de palladium par radiolyse aux électrons accélérés, à un débit de dose bien supérieur, et donc une vitesse de réduction accélérée, par rapport à la radiolyse gamma utilisée dans la première partie.
- une dernière partie, plus brève, présentera les applications potentielles des nanostructures, ainsi que les premiers résultats obtenus à travers nos différentes collaborations en catalyse, électrocatalyse et radiosensibilisation.

3.1 SYNTHÈSE DE NANOSTRUCTURES MÉTALLIQUES POREUSES PAR RADIOLYSE GAMMA

3.1.1 INTRODUCTION

3.1.1.1 MATÉRIAUX MESOPOREUX ET LEURS APPLICATIONS

Les matériaux mésoporeux, c'est-à-dire avec une porosité comprise entre 1 et 100 nm, représentent une voie d'avenir dans nombre d'applications,¹⁸⁴ notamment dans des procédés en filtration et absorption,¹⁸⁵ détection, photocatalyse,^{186, 187} électrocatalyse^{51, 188} et catalyse¹⁸⁹⁻¹⁹¹ car ils présentent une surface spécifique importante doublée d'une taille de pore permettant un transport de matière

conséquent. Ils représentent un compromis idéal entre la surface spécifique importante des microporeux (pores < 1 nm) et le flux de matière important dans les macroporeux (pores > 100 nm).

A partir de 1992, les travaux de l'équipe de Mobil Oil mettent en lumière l'emploi de mésophases lyotropes hexagonales comme matrices de confinement pour générer des structures mésoporeuses ordonnées.^{151, 185, 192-198} Les chercheurs de l'équipe sont parvenus à synthétiser une nouvelle famille de matériaux silicés et d'alumino-silicates poreux, connus sous le nom de M41S,¹⁸⁵ étoffant le registre des matériaux mésoporeux existant précédemment.¹⁹⁹⁻²⁰¹ Les matériaux existant jusqu'alors présentaient des mésopores irrégulièrement espacés, avec une distribution de taille large, ne permettant pas l'étude fine de leurs propriétés d'absorption, de catalyse ou de filtration.²⁰² Dès lors, l'emploi de molécules auto-assemblées s'impose comme une méthode de choix pour la fabrication de matériaux avec une porosité ordonnée et contrôlée.

La synthèse de nanostructures dans les matrices cristal-liquides n'est pas limitée à la synthèse sol-gel des silices et des aluminosilicates, elle a pu être appliquée avec succès à des réactions de précipitation et de réduction chimique. Dans la continuité de l'équipe Mobil Oil, plusieurs autres groupes ont travaillé sur la synthèse de matériaux mésoporeux de compositions variées : la silice modifiée^{203, 204}, le TiO_2 ¹⁸⁶, éléments du bloc P (carbone²⁰⁵, germanium^{206, 207}), semi conducteurs²⁰⁸, des polymères²⁰⁹ des oxydes métalliques (nobium, tantale)^{150, 210} ou des métaux,^{192, 211} monométalliques tels que le platine^{124, 192, 212-214}, l'étain,²¹⁵ le sélénium,²¹⁶ le cobalt²¹⁷ le palladium,^{123, 218} le nickel,²¹⁹ le tellure,²²⁰ le rhodium²²¹ ou bimétalliques Pd-Pt,²²² Pt-Ru²²³, Pd-Au⁵¹.

Parmi les différentes structures accessibles à travers les auto-assemblages (lamellaires, cubiques et hexagonaux) décrits au chapitre I, les structures hexagonales ont été le plus intensément étudiées. Cet attrait est lié au fait que cette structure consomme le moins possible de matière par rapport à son volume, et offre le meilleur rapport surface/volume.

3.1.1.2 COMPOSITES STRUCTURE HEXAGONALE MESOPOREUX/METAL

Comme nous l'avons souligné dans le chapitre bibliographique, les propriétés des métaux à l'échelle nanométrique diffèrent de celles de leur équivalent massif, ce qui les rend très attractives pour des applications en catalyse, magnétisme, optique, ou nanomédecine...

Basées sur ce constat, plusieurs équipes ont synthétisé des matériaux composites, incluant des métaux dans des matrices mésoporeuses, dans le but de combiner les propriétés intrinsèques des deux composants.²²⁴⁻²³⁴ Le champ d'application de ces composites inclut notamment l'électrocatalyse^{225, 230, 232} (réactions de réduction de l'oxygène ou du méthanol) et la catalyse²³⁵. Le dopage en atomes métalliques est généralement faible (< 2 %) car le contrôle de l'insertion des

composés dans les pores n'est pas aisé.²³⁶ Il peut s'avérer nécessaire de fonctionnaliser la matrice afin de fixer les précurseurs et/ou d'éviter le relargage des particules.^{237, 238} La répartition des nanoparticules et leur homogénéité dans le support mésoporeux est une composante qu'il faudra garder constamment à l'esprit. Un article de Xu met en lumière un inconvénient majeur ; l'insertion des particules dans les pores tend à boucher les pores.²³⁹ Il montre également l'influence de la structure du pore sur l'efficacité de la réaction catalytique.

Les propriétés des nanoparticules peuvent être parfois modifiées de façon importante par leur support, qu'il soit mésoporeux ou non (propriétés catalytiques, propriétés optiques et plasmon des nanoparticules d'argent dans de la silice²³⁰). Quelques exemples sont présentés dans le *Paragraphe 1.2.1.6*.

3.1.1.3 MESOPOREUX METALLIQUES A BASE DE PLATINE ET DE PALLADIUM

Afin de s'affranchir d'effets non désirés et d'étapes d'insertion, nos efforts se sont focalisés sur la réalisation de mésoporeux métalliques. Les mésoporeux métalliques pourraient présenter un intérêt capital dans leurs applications en catalyse, électro-catalyse, en stockage de l'hydrogène et dans le domaine des capteurs.

Le platine et le palladium sont des métaux de transition permettant une très grande diversité de réactions catalytiques et électro-catalytiques. Ces métaux sont les plus actifs dans plusieurs réactions impliquées dans les piles à combustibles, comme l'oxydation du méthanol,⁴⁵ de l'éthanol,^{50, 240} la réduction de l'oxygène²⁴¹ et l'évolution de l'hydrogène²¹⁸ ainsi que pour la catalyse de réactions organiques comme l'hydrogénation^{33, 34, 242} et la création de liaisons C-C^{32, 38, 243-246} (réactions de Heck ou de Suzuki, par exemple) aussi bien que dans les pots catalytiques.²⁴⁷ Le palladium présente également une capacité importante de stockage de l'hydrogène,^{118, 248} jusqu'à 900 fois son volume. La mise en forme de nanostructures de palladium pour le stockage de l'hydrogène^{249, 250} représente un challenge pour le développement de futures piles portables.

Cependant les catalyseurs et électrocatalyseurs actuels pourraient être encore améliorés en diminuant le coût de l'électrode et en augmentant leur efficacité. Dans cette voie, deux options sont envisageables :

- Augmenter le ratio surface/ volume en diminuant la taille de la structure à des grandeurs nanométriques et/ou en créant de la porosité.
- Augmenter l'activité catalytique en créant de nouvelles formes qui permettront d'exposer certains plans cristallographiques.

En ce sens, les nanostructures métalliques répondent à cette problématique car elles combinent à la fois un grand rapport surface par volume (augmentation du nombre de sites d'adsorption pour un volume équivalent) et la taille des pores permet un débit important de molécules traitées.

Dans le chapitre I, nous avons souligné qu'il était important que la porosité soit homogène, contrôlée et reproductible afin que les propriétés soient clairement décrites. C'est pour cette raison que nous avons opté pour une méthode de synthèse du mésoporeux par une matrice molle, à base de molécules de surfactant auto-assemblées, modulable à souhait.

Le travail de cette thèse s'est basé sur les travaux récents réalisés par le LCP en collaboration avec le L2C (Montpellier) et l'IEM (Montpellier) sur la synthèse de nanostructures métalliques en mésophases hexagonales gonflées.

3.1.1.3.1 LES PREMIERS MESOPOREUX METALLIQUES

Pileni et *al.* ont effectué des travaux pionniers sur le contrôle de la formation de nanostructures métalliques, de morphologie contrôlée, dans des micelles. Avec ces travaux, ils ouvrent la voie du contrôle de la morphologie des nanoparticules métalliques à travers une matrice de surfactants auto-assemblés.²⁵¹⁻²⁵⁶ L'équipe d'Attard et *al.* reporte en 1997 la synthèse de nanostructures poreuses de platine par réduction chimique de sels métalliques, dissouts dans la phase aqueuse d'une mésophase hexagonale lyotropique.¹⁹² Les nanostructures sont obtenues sous la forme d'une poudre fine (cf. Figure 40) avec une surface spécifique de 17 à 23 m²/g comparable avec celui du noir de platine (*Pt black*).

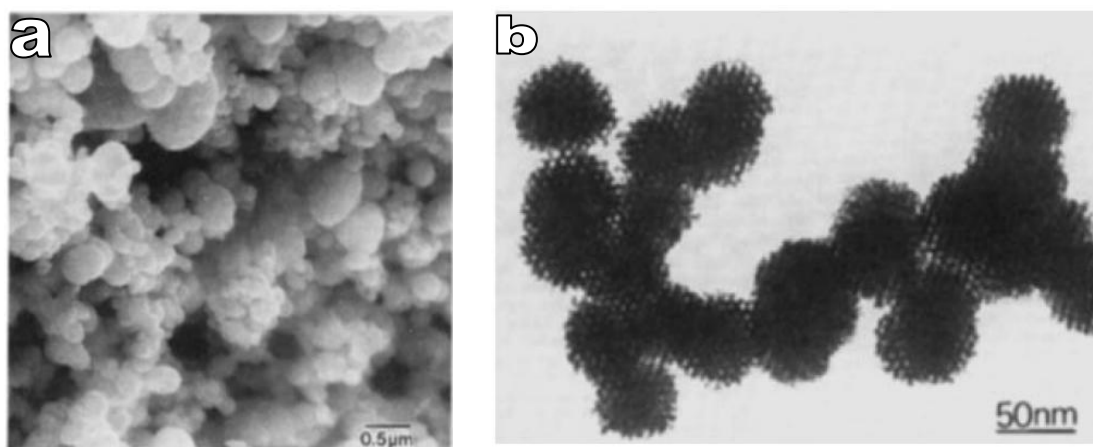


Figure 40 : Images de microscopie par a) SEM b) TEM des nanostructures de platine synthétisée en mésophases hexagonales par Attard et *al.*¹⁹²

Les sels métalliques contenus dans la mésophase peuvent être réduits par des réducteurs chimiques. Pour tirer profit de l'effet de moule et obtenir des nanostructures métalliques, le réducteur chimique doit diffuser dans la mésophase sans la déstructurer. La réduction très rapide des sels métalliques de H_2PtCl_6 ou de $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$ par l'hydrazine hydratée ou par des copeaux de métaux moins nobles en présence d'un cristal liquide de $\text{C}_{16}(\text{EO})_8$ conduit à la formation d'une porosité à une seule dimension, dévoilant le rôle évident du confinement par la matrice de surfactant. Les dimensions caractéristiques des nanostructures sont un diamètre des pores de 3 nm et une épaisseur des murs de 3 nm. Ces dimensions sont consistantes avec les paramètres de la mésophase. Les auteurs émettent alors le postulat du mécanisme de formation des mésoporeux par *liquid-crystal templating* (ou *soft templating*).

3.1.1.3.2 SYNTHÈSE DE NANOSTRUCTURES BIMÉTALLIQUES

Comme reporté dans le Chapitre I (*Paragraphe 1.2.1.6.3*), l'utilisation d'un second métal pour former un alliage peut permettre d'augmenter l'activité catalytique et la sélectivité et peut éviter l'empoisonnement des sites catalytiques. Plusieurs équipes se sont penchées sur la formation de nanostructures bimétalliques.

Yamauchi et *al.* ont développé, en 2007, une version modifiée de la méthode template par les cristaux liquides dans laquelle la formation des cristaux liquides apparaît progressivement lors de l'évaporation d'un solvant.²⁵⁷ (méthode EISA décrite dans le *Paragraphe 1.4.1.2.2.3*) Cette technique a été utilisée pour la formation de films de Pt/Ru électrodéposés mésoporeux.

Jiang et Kucernak ont exploré le potentiel de telles nanostructures, en particulier celles en Pt et PtRu, pour l'électrocatalyse, notamment pour l'électro-oxydation du CO, du méthanol et de l'acide formique.^{46, 258-260} Le film de Pt a montré une tolérance accrue à l'empoisonnement au CO sous des potentiels inférieurs à 0,5 V, comparativement au catalyseur commercial *Pt black* de Johnson Matthey. La supériorité de l'activité catalytique des films mésoporeux a été expliquée par une plus grande proportion de faces cristallographiques qui favorisent la réaction catalytique, une activation de l'eau plus importante et une accélération de la voie parallèle (sans CO).

L'étude des films de PtRu a montré que l'activité catalytique par rapport à la masse de catalyseur a plus que doublé par rapport au Pt, notamment en électro-oxydation du méthanol. De plus, l'adjonction du ruthénium au platine permet d'éviter l'empoisonnement du catalyseur par le CO au cours du cyclage, ce qui était déjà connu pour des nanoparticules Pt-Ru sphériques.²⁵⁹

3.1.1.3.3 PROBLEMATIQUE DU GONFLEMENT DES TUBES

Les applications des nanostructures métalliques pourraient être encore élargies en maîtrisant la variation continue du diamètre des pores car les propriétés de la nanostructure pourraient en être très fortement affectées.

Deux voies sont reportées couramment dans la littérature concernant le gonflement des micelles et des microémulsions.

- l'augmentation de la proportion de solvant. Par exemple, les travaux de Pileni et *al.* ont permis de démontrer que l'ajout d'eau dans un système micellaire inverse permet d'augmenter linéairement la taille des micelles inverses²⁵⁴, de 4 à 18 nm de diamètre avec 0,1 M de surfactant Na(AOT), permettant ainsi de contrôler la taille des particules formées dans le nanoréacteur.²⁵²

- la variation de la longueur de la chaîne hydrocarbonée du surfactant ou du polymère pour augmenter la proportion d'huile dans le milieu et former des micelles plus grosses. Cette voie présente le défaut majeur que les propriétés du surfactant sont modifiées par la longueur de la chaîne carbonée (rapport HLB). Les diagrammes de phases de l'ensemble des surfactants employés doivent être connus ou étudiés. Par exemple, *Figure 41*, dans les diagrammes de phases du C₁₄TAB et du C₁₆TAB, les zones de stabilité des différentes phases du mélange surfactant/eau sont changées.

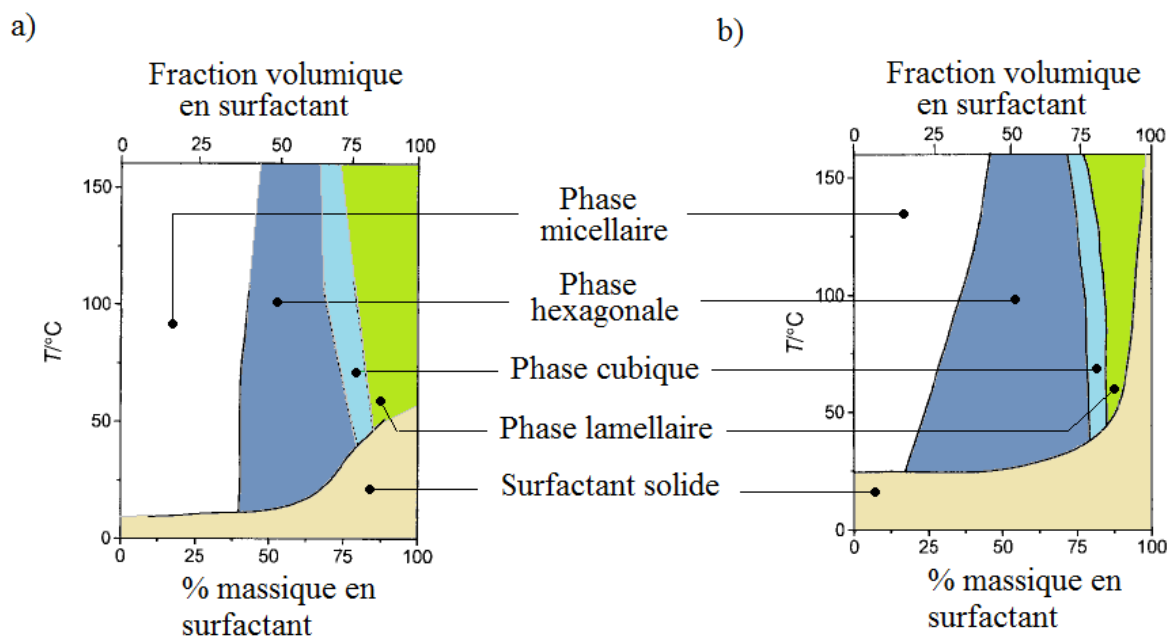


Figure 41 : Diagrammes de phase binaire du mélange a) C₁₄TAB/eau et b) C₁₆TAB/eau d'après la publication de Klotz²⁶¹

L'application de l'une ou des deux voies dans les systèmes mésoporeux synthétisés en mésophases hexagonales a été peu étudiée et a conduit à des résultats intéressants, presque exclusivement sur la silice.

Des travaux réalisés par Zhao et *al.* sur la silice mésoporeuse ont conduit au contrôle de la porosité (cf. Figure 42) entre 5 et 30 nm par l'emploi de molécules de copolymères de poids moléculaire et de rapport HLB contrôlable ainsi que d'un solvant apolaire, qui joue le rôle d'agent de gonflement.¹⁵⁷ D'autres facteurs tels que la température et la durée de réaction, caractéristiques de la synthèse de silice sont explorés et jouent un rôle important. Ces derniers facteurs spécifiques ne sont pas applicables à la synthèse de nanostructures métalliques.

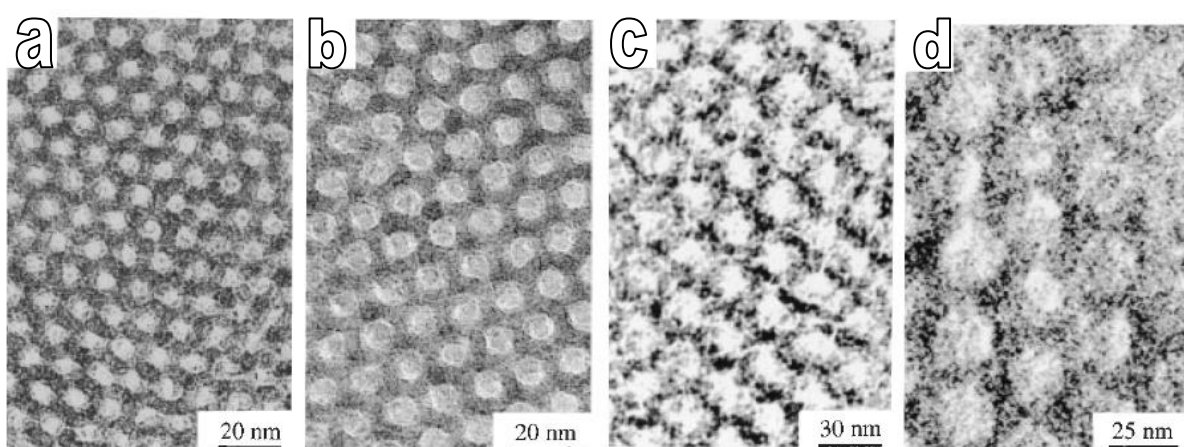


Figure 42 : Images TEM de silice présentant une mésoporosité ajustée à a) 6 nm b) 8,9 nm c) 20 nm d) 26 nm

Récemment, plusieurs travaux se sont concentrés sur la modification du diamètre des pores.

Les premiers travaux ont été réalisés en 1997, par l'équipe d'Attard.²¹² Ils réalisent des films de platine mésoporeux par électrodéposition d'une mésophase ternaire, et obtiennent une surface spécifique estimée à 22 m²/g. Dans cette publication, plusieurs paramètres sont explorés, tels que la longueur de la chaîne carbonée du surfactant et le gonflement des tubes avec un solvant apolaire, afin d'agrandir le diamètre des pores de la structure métallique (cf. Tableau 12).

| Surfactant | C ₁₂ EO ₈ | C ₁₆ EO ₈ | C ₁₆ EO ₈ + <i>n</i> -heptane |
|--------------------|---------------------------------|---------------------------------|---|
| Diamètre des pores | 1,75 nm (+/- 0,2 nm) | 2,5 nm (+/- 0,15 nm) | 3,5 nm (+/- 0,15 nm) |

Tableau 12 : Influence de la longueur de la chaîne carbonée du surfactant et du gonflement des tubes avec un solvant apolaire dans la publication d'Attard²¹²

Il apparaît dans le *Tableau 12* que le contrôle de la taille des pores est atteint à travers l'augmentation de la taille du surfactant et l'ajout de solvant apolaire, mais dans des proportions assez minimales (taille de pore moyenne comprise entre 1,75 et 3,5 nm).

Un regain d'intérêt récent sur le contrôle de la porosité apparaît dans la littérature. Éric Prouzet et al.²⁶² présente la synthèse de nanostructures silicées dont la porosité est contrôlable de 20 à 200 nm. Elles sont formées grâce à l'utilisation de matrices tridimensionnelles de surfactants auto-assemblées, formant au final une structure spongieuse. D'autres travaux réalisés par Yamauchi²⁶³ dévoilent une nouvelle méthode de formation de films mésoporeux de platine par méthode électrochimique. La réduction des sels métalliques est réalisée autour de micelles de tailles variables, conférant au film une mésoporosité contrôlable.

3.1.1.3.4 UTILISATION DE CRISTAUX LIQUIDES GONFLES COMME MATRICE POUR LA SYNTHÈSE DE NANOSTRUCTURES METALLIQUES

Malgré la grande diversité des compositions des structures mésoporeuses, extrêmement peu de travaux mettent en lumière leurs applications et encore moins mettent en avant la modification de leurs dimensions. Pourtant à l'échelle nanométrique, le réglage fin des dimensions permet en général l'optimisation des propriétés. L'un des points essentiels de cette thèse concerne la modification des paramètres de l'auto-assemblage de surfactants afin de contrôler par effet « template » les dimensions et donc les propriétés des nanostructures résultantes.

L'ensemble des mésoporeux synthétisés jusqu'à maintenant par les différentes équipes sont réalisés dans des mésophases binaires ou ternaires, tandis que nos travaux s'effectuent en mésophase quaternaire. Ce type de mésophase permet un gonflement important des cylindres de surfactants, par une méthode qui sera détaillée dans les prochaines pages.

Les mésoporeux réalisés en mésophases hexagonales présentent tous une porosité à une dimension, constituée de pores cylindriques traversants. La surface spécifique d'un tel poreux est plus basse que celle d'un matériau dont la porosité est tridimensionnelle. Les propriétés pourraient être améliorées par l'augmentation de la dimensionnalité, comme dans le cas des mésophases cubiques. La nature tridimensionnelle du réseau continu de porosité constituera un avantage majeur car elle permet une accessibilité à partir de toutes les surfaces externes, bien meilleurs que les porosités 2D obtenues précédemment avec les silices et les métaux (particules ou films).

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord les paramètres caractéristiques d'une mésophase hexagonale et quels sont les leviers pour modifier l'auto-assemblage des surfactants. Une fois ces bases jetées, les mésophases sont caractérisées. Le dopage de la phase aqueuse ou de la phase

organique avec des précurseurs métalliques permet d'obtenir des structures métalliques. Ces nanostructures métalliques obtenues dans des matrices constituées d'auto-assemblages de molécules de surfactants, sont influencées par plusieurs paramètres comme le type et la durée d'irradiation, la concentration en sels dans la phase aqueuse, le type de surfactant.

3.1.2 MESOPHASES HEXAGONALES

Avant la présentation des résultats, il est nécessaire de rappeler les paramètres caractéristiques des mésophases hexagonales.

3.1.2.1 INTRODUCTION ET TRAVAUX PRECEDENTS

3.1.2.1.1 CARACTERISTIQUES DE LA MESOPHASE HEXAGONALE

Une mésophase hexagonale est caractérisée par les paramètres suivants (*cf. Figure 43*)

- D , le diamètre d'un tube
- d_c , la distance entre les centres de deux tubes adjacents ;
- e , l'épaisseur de la couche d'eau entre deux tubes appelée aussi par la suite, un mur.

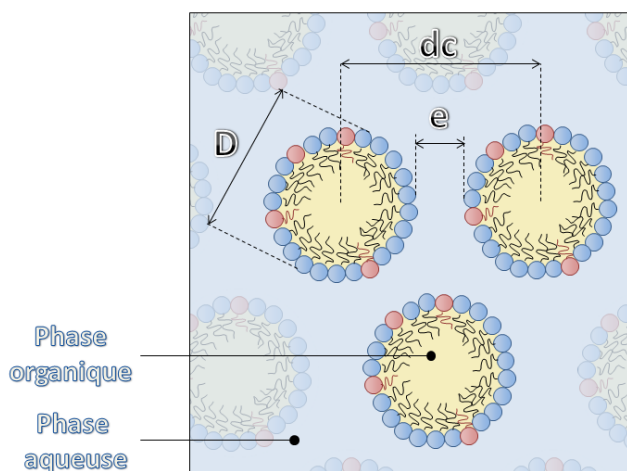


Figure 43 : Considérations géométriques autour d'une mésophase hexagonale directe.

La formation d'une mésophase hexagonale peut être confirmée par l'observation de la texture en microscopie optique avec un polarisateur. Les motifs formés, caractéristiques du type de mésophases, permettent d'attester la présence d'une mésophase hexagonale et parfois de leur orientation. Toutefois, cette méthode simple est écartée de nos manipulations car elle ne permet pas d'obtenir une quantification des paramètres de la mésophase, à la différence de la méthode de diffusion des rayons X à petits angles (SAXS).

A partir des études de SAXS et grâce à quelques relations géométriques simples, des résultats quantitatifs peuvent être obtenus à propos de l'organisation structurale de la mésophase hexagonale.

Le signal correspondant à la SAXS d'une mésophase hexagonale orientée, présente des pics de Bragg, avec des ratios de distance caractéristiques d'une structure bidimensionnelle dans l'espace direct ($1 : \sqrt{3} : \sqrt{4} : \sqrt{7} : \sqrt{9} : \sqrt{12}$).¹⁸¹

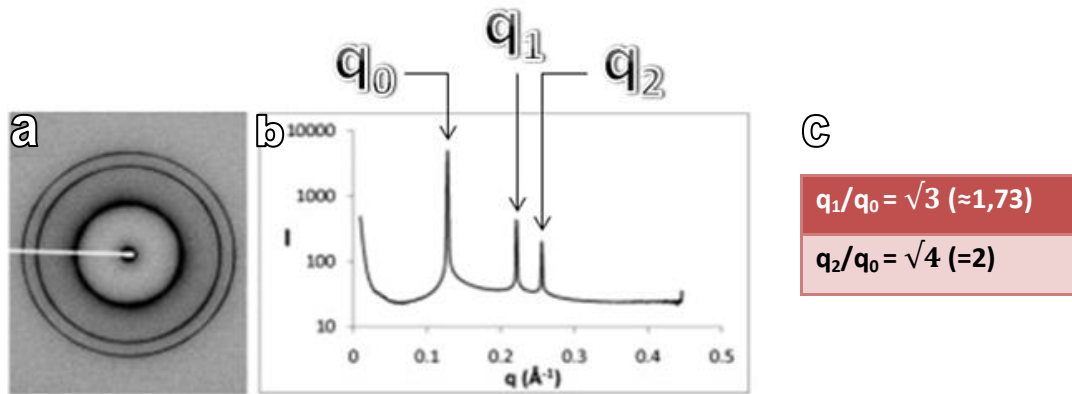


Figure 44 : Exemple de spectre SAXS d'une mésophase hexagonale a) brut b) après intégration²⁶⁴ c) calculs des ratios des positions

Les échantillons de mésophases hexagonales peuvent être discernés sans ambiguïté par la présence d'au moins les trois premiers pics de Bragg, dont les positions caractéristiques sont décrites par le ratio $1 : \sqrt{3} : \sqrt{4}$. (cf. Figure 44)

La distance centre à centre entre deux tubes adjacents d_c , ou paramètre de maille, est donnée par la relation :

$$d_c = \frac{4\pi}{(\sqrt{3}) * q_0} \quad (\text{ÉQUATION 3.1})$$

Où q_0 est la position du premier pic de Bragg déterminé sur le spectre SAXS.

Le diamètre du tube D est ensuite déduit, connaissant le paramètre de maille d_c ainsi que ϕ_p , la fraction volumique de la phase polaire comprenant les têtes polaire du surfactant et du co-surfactant par rapport au volume total.

$$\phi_p = \frac{V_{\text{phase aqueuse}} + V_{\text{tetes polaires du surfactant}} + V_{\text{tetes polaires du co-surfactant}}}{V_{\text{total}}} \quad (\text{ÉQUATION 3.2})$$

Sachant que pour le CTAB, le volume de la tête polaire est de 102 \AA^3 et de $20,3 \text{ \AA}^3$ pour le 1-pentanol.

$$D = 2 * d_c * \sqrt{\left(\frac{\sqrt{3}}{2\pi}\right) * (1 - p)} \quad (\text{ÉQUATION 3.3})$$

L'épaisseur du mur e est calculée par la soustraction du diamètre D d'un tube au paramètre de maille d_c , soit l'expression suivante :

$$e = d_c - D \quad (\text{ÉQUATION 3.4})$$

3.1.2.1.2 GONFLEMENT DES MICELLES (DIFFÉRENTS TYPES DE GONFLEMENT)

Le terme de gonflement d'une mésophase hexagonale peut à priori s'appliquer à deux différents processus.

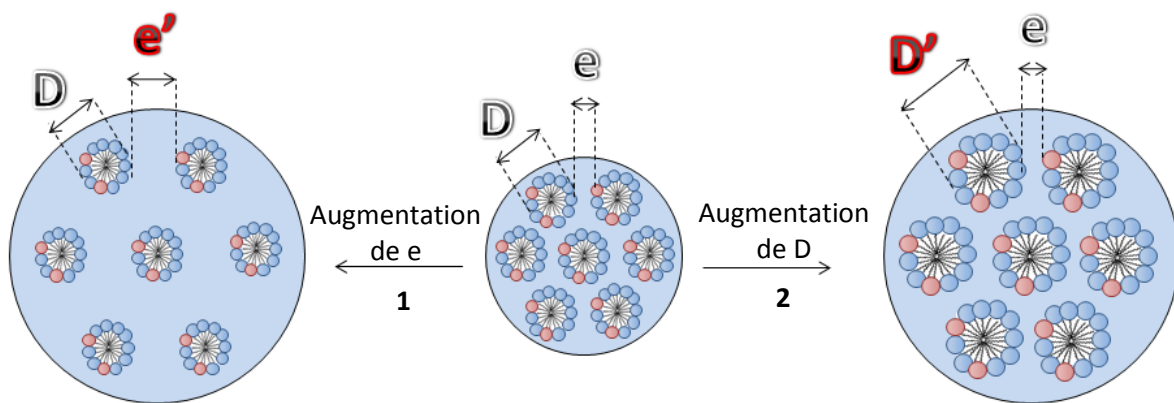


Figure 45 : Différents types de gonflements d'une mésophase hexagonale

A partir du schéma de la mésophase centrale de la Figure 45, on peut distinguer :

- L'accroissement de la distance entre deux tubes adjacents de e à e' (1)
- L'augmentation du diamètre des tubes de D à D' (2)

Ces deux types de gonflements sont induits par une modification du rapport entre les constituants (cf. Figure 46). Le rapport volumique entre l'huile (O oil) et l'eau (W water) noté O/W est primordial dans la suite de ce manuscrit.

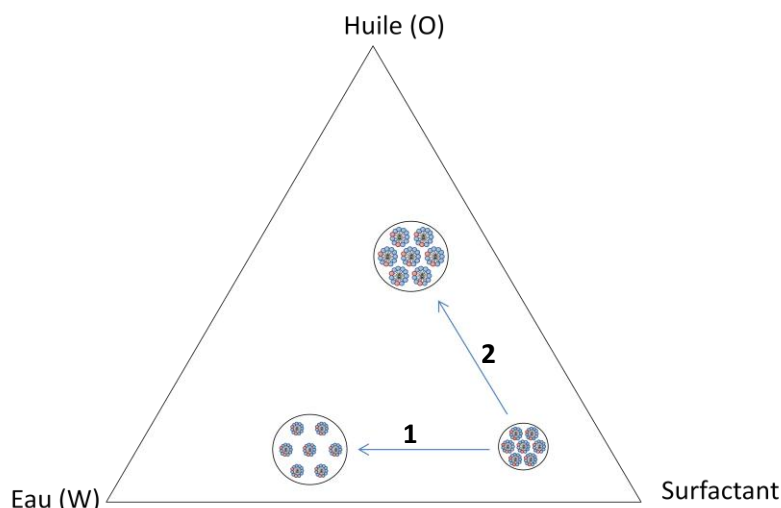


Figure 46 : Visualisation des deux types de gonflement des mésophases hexagonales directes dans le diagramme ternaire.

Pour le premier processus (1), concernant l'augmentation de l'épaisseur e , le rapport O/W est diminué, c'est-à-dire que le volume d'eau augmente pour un volume d'huile identique. L'eau se répartit homogènement entre les micelles, d'où l'augmentation de la distance e . Des modèles théoriques et plusieurs protocoles expérimentaux (notamment dans le cas d'un autre surfactant, le SDS)²⁶⁵ ont montré que l'ordre positionnel des tubes est rapidement perdu lorsque la distance entre les tubes est augmentée. Les cylindres de surfactant sont souples et ont une propension à fluctuer, qui est encore accentuée lorsque le paramètre de maille devient grand par rapport à leur diamètre. La variation de l'épaisseur e a fait l'objet de quelques études lors de cette thèse, pour la synthèse des nanostructures métalliques, nous avons cependant veillé à faire un compromis entre l'épaisseur de mur (métallophage) et la solidité de la structure.

Le second processus (2) sur lequel nous avons concentré nos efforts, concerne l'augmentation du diamètre des tubes D , tout en conservant la distance entre les tubes e faible (et quasi-constante). L'augmentation du diamètre des tubes est créée par l'ajout de solvant apolaire, le rapport O/W augmente. Le volume de solvant apolaire qui peut être inséré est toutefois limité afin de conserver une symétrie hexagonale. En effet, le diamètre des tubes d'une mésophase hexagonale est relié aux proportions relatives des constituants (eau, cyclohexane, pentanol et surfactant) ainsi qu'aux propriétés géométriques du surfactant. Ces paramètres conduisent à l'obtention d'un ρ_0 donné, défini comme le rayon de courbure adopté par une monocouche de surfactant spontanément auto-assemblée. La symétrie hexagonale n'est conservée que pour une modification mineure de ces paramètres.

Il est donc nécessaire d'utiliser un nouvel élément permettant d'influer sur le rayon de courbure spontané d'une monocouche de surfactant. Nous avons adopté une approche innovante, basée sur l'utilisation de sels dans la phase aqueuse, décrite dans les travaux de Laurence Ramos.^{121, 265}

3.1.2.1.3 LES MESOPHASES HEXAGONALES GONFLEES

Laurence Ramos, spécialiste de la matière molle et Directrice de Recherche dans le Laboratoire Charles Coulomb (L2C) à Montpellier, a montré que la concentration en sels dissouts dans la phase aqueuse d'une mésophase hexagonale a une influence importante sur le rayon de courbure formé spontanément par une monocouche de surfactant.²⁶⁵ L'augmentation de la force ionique dans la phase aqueuse perturbe l'auto-assemblage des têtes de surfactant par écrantage des charges et conduit à une augmentation du rayon de courbure. Ainsi, dans des mésophases lyotropes hexagonales quaternaires, où les molécules de surfactant et de co-surfactant emprisonnent des cylindres apolaires, elle a montré que cette propriété pouvait être mise à profit pour gonfler les micelles cylindriques en augmentant simultanément la concentration en sels et le volume de phase apolaire contenue dans les cylindres.

La publication de Laurence Ramos et Pascale Fabre²⁶⁵ sur ces mésophases met en jeu quatre constituants :

- un surfactant anionique, le Dodécylsulfate de Sodium (SDS),
- une phase aqueuse comprenant soit de l'eau pure soit de l'eau salée à différentes concentrations,
- le cyclohexane, jouant le rôle de phase organique apolaire dont le rôle est de gonfler l'intérieur des tubes,
- le pentanol, le co-surfactant permettant d'ajuster précisément la courbure des tubes et d'augmenter la flexibilité de l'auto-assemblage.

Le diagramme met en jeu quatre composants mais le rapport Eau/Surfactant reste constant ($E/S=2,5$), il peut donc s'écrire sous la forme d'un diagramme ternaire ou pseudo-quaternaire (cf. *Figure 47*).

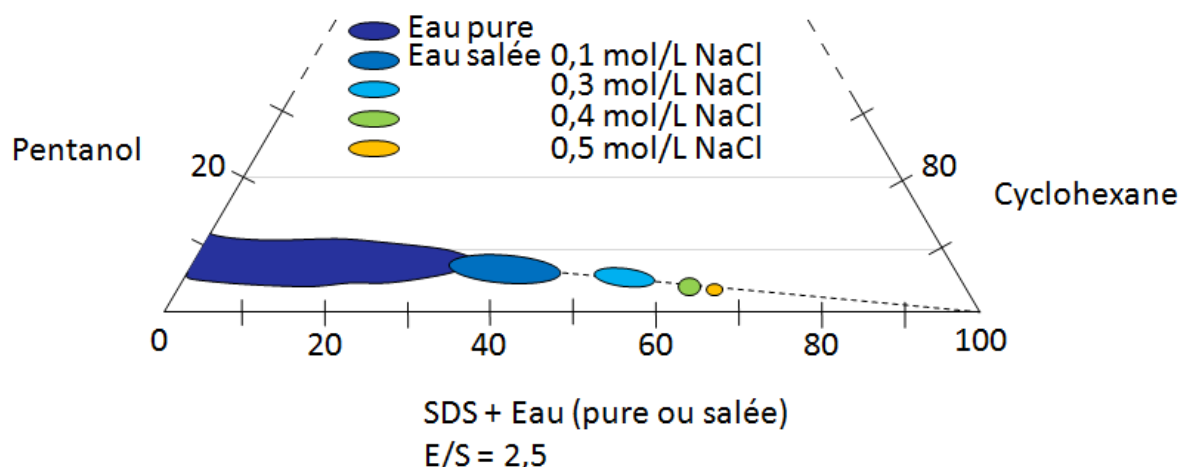


Figure 47: Diagramme de phase isotherme à 25 °C du système pseudo-quaternaire SDS/Eau/Cyclohexane/Pentanol. Ce diagramme présente les zones de stabilité des mésophases hexagonales en fonction de la concentration en NaCl dans la phase aqueuse, d'après la publication de Laurence Ramos²⁶⁵

Pour la réalisation de ce diagramme, de nombreuses mésophases de différentes compositions ont été réalisées, d'abord en utilisant de l'eau pure puis en incrémentant la concentration en NaCl de 0,1 M en 0,1 M.

Dans l'eau pure, le rapport volumique du cyclohexane par rapport à l'eau est compris entre $O/W = 0$ et $O/W = 3,8$, correspondant respectivement à des diamètres de 3,8 à 36 nm.²⁶⁵

Après une caractérisation par SAXS, la zone de stabilité de chaque type de mésophase hexagonale a été déterminée puis superposée à celles des autres mésophases hexagonales (cf. Figure 47). Plus la concentration en sels dans la phase aqueuse augmente, plus la mésophase contient de cyclohexane. L'explication de ce lien de cause à effet nécessite d'introduire d'autres concepts qui seront détaillés dans les paragraphes suivants. Nous pouvons cependant remarquer que la formation de mésophases hexagonales gonflées avec les constituants employés n'est pas réalisable au-delà de 0,5 M en sels.

Il existe une continuité entre les domaines de stabilité à partir de la mésophase à 0 M jusqu'à 0,5M, permettant de conclure que la géométrie des mésophases salines reste directe (*i.e.* la phase apolaire reste contenue à l'intérieur des micelles).

Ce système quaternaire, mettant en jeu différentes concentrations en sels dans la phase aqueuse pour permettre le gonflement des tubes cylindriques d'une mésophase hexagonale, est le premier décrit dans la littérature.²⁶⁵

3.1.2.2 LES MESOPHASES HEXAGONALES CONSTITUEES PAR LE SYSTEME CTAB/EAU/CYCLOHEXANE/PENTANOL

Le but de ce chapitre III est de présenter la formation de nanostructures métalliques. Bien que des mésophases ternaires aient déjà été utilisées comme nanoréacteur pour la formation de nanostructures métalliques, il a été nécessaire d'effectuer une étude préliminaire sur la synthèse des mésophases quaternaires. Certaines mésophases quaternaires cubiques, micellaires ou continues, ont été étudiées par de Geyer et *al.*^{266, 267}

L'étude préliminaire, présentée dans la partie ci-dessous, permet d'étudier la formation de la mésophase hexagonale quaternaire gonflée du système CTAB/eau/cyclohexane/pentanol ainsi que son comportement lorsqu'elle est soumise à un rayonnement ionisant.

Nous avons basé nos travaux sur l'utilisation du bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB), une molécule de surfactant cationique dont les caractéristiques sont bien connues au sein du laboratoire et dans la littérature. Notons particulièrement sa faculté d'absorption à la surface de certains plans cristallographiques métalliques, permettant de promouvoir des croissances anisotropes. Il joue par exemple un rôle essentiel dans la formation des nano-bâtonnets d'or.²⁶⁸⁻²⁷¹ Les mésophases hexagonales gonflées à base de CTAB ont permis la synthèse de nombreuses nanostructures métalliques : nanoballes poreuses de Pd, Pt et Au-Pt, nanofils de Pd et nanofeuillets de Pd^{51, 52, 123, 124, 272}.

3.1.2.2.1 RESISTANCE AUX CONDITIONS D'IRRADIATION

La résistance des mésophases à l'irradiation a été étudiée préalablement à l'ensemble des expériences présentées dans ce travail. Ces études ont été conduites par notre groupe, notamment en termes de durée d'irradiation et de modification de pH.¹²¹ En effet, au cours de la radiolyse de solutions aqueuses, la mésophase est progressivement acidifiée en raison de la formation de H_3O^+ (I.3).

Des travaux conduits au sein du laboratoire et en collaboration avec l'Institut Européen des membranes (IEM, Montpellier) et le Laboratoire colloïdes Verres et Nanomatériaux (LCVN actuellement Laboratoire Charles Coulomb L2C),¹²¹ ont permis de conclure à l'excellente stabilité des mésophases hexagonales à l'irradiation et sur une grande plage de pH s'étendant de 1 à 11. L'étude des spectres SAXS des échantillons avant et après irradiation (cf. *Figure 48*) montre que l'auto-arrangement des surfactants cationiques, tels que le CTAB, n'est pas perturbé par la présence de H_3O^+ , à la différence des surfactants anioniques dont la charge apparente de la tête polaire peut être modifiée par des cations. Même si le surfactant subit l'effet de l'irradiation (formation de radicaux H^\bullet), son assemblage à l'origine de la formation de la mésophase n'est pas affecté.

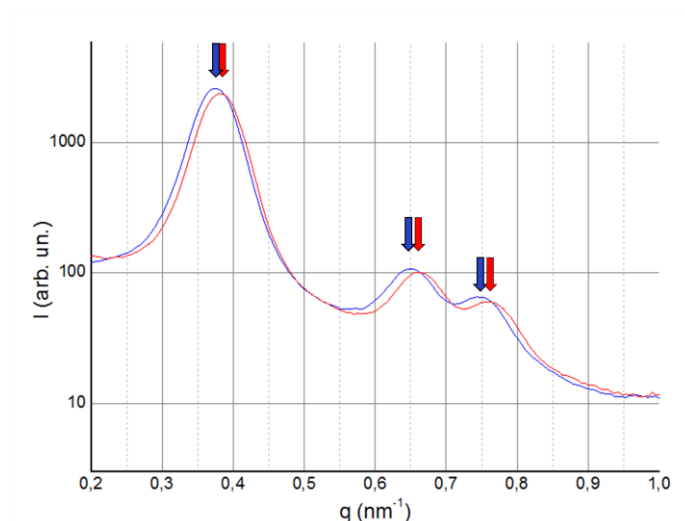


Figure 48 : Spectres SAXS de mésophases hexagonales CTAB dopées au NaCl 0,1M, obtenus avant (en bleu) et après irradiation gamma (en rouge) pendant 48h (soit 88,8 kGy à un débit de dose de 1,85 kGy.h⁻¹)

Les deux courbes présentent les pics de Bragg des trois premiers ordres, dont le ratio est caractéristique d'une mésophase hexagonale. Le glissement de la courbe après irradiation (en rouge) vers des plus grands q est très minime et peut être rapproché du vieillissement de la mésophase au cours du temps, observé auparavant par Pena dos Santos et al,¹²¹ et n'est donc pas le fait de l'exposition à une irradiation gamma puisque le même comportement a été reporté sur des mésophases non irradiées.

3.1.2.2.2 STABILITE DE LA GEOMETRIE HEXAGONALE FACE A L'AUGMENTATION DE LA FORCE IONIQUE

Le diagramme quaternaire partiel du système eau/ CTAB /cyclohexane/ pentanol (non publié) a été réalisé lors de cette thèse (cf. Figure 49). D'autres équipes ont effectué des études sur les micelles inverses en employant des constituants identiques.^{273, 274}

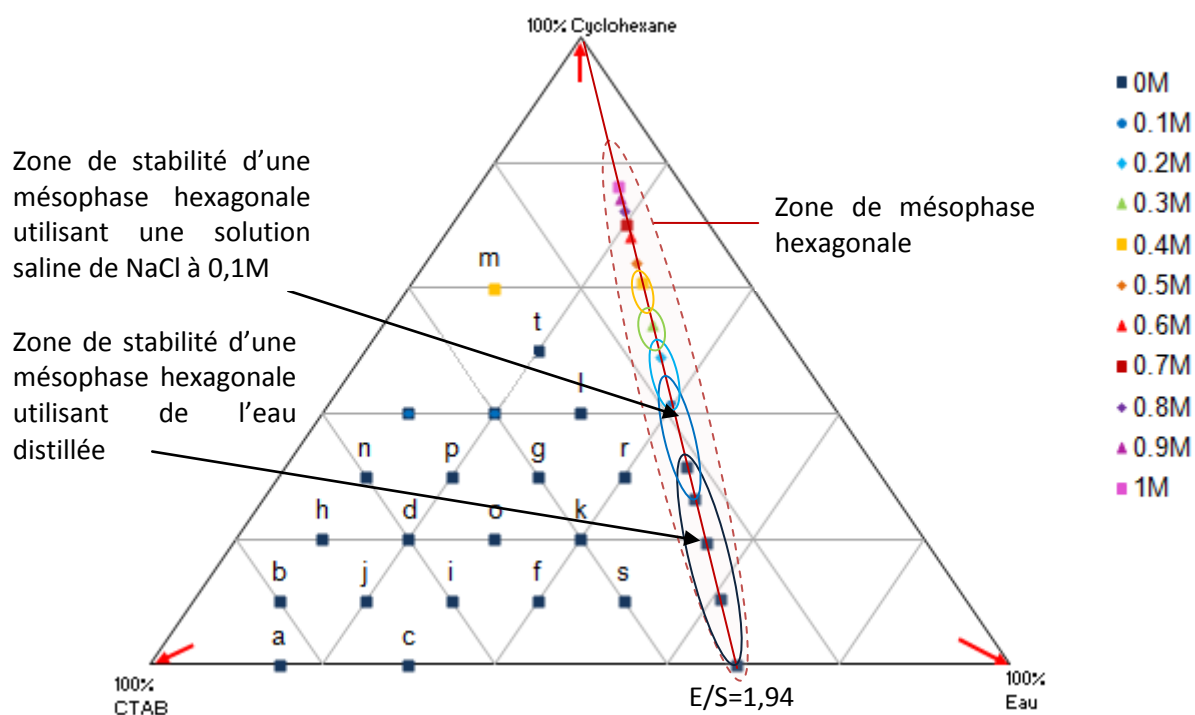
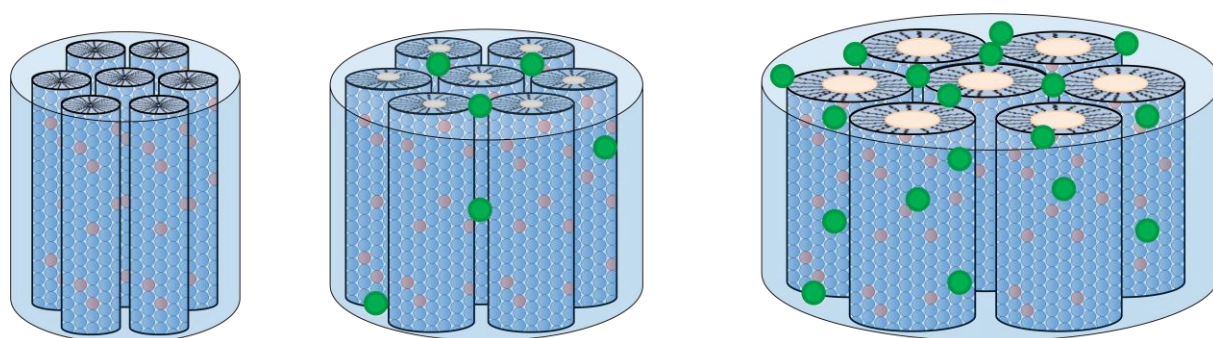


Figure 49 : Diagramme de Phase Eau/Cyclohexane/CTAB/Pentanol à température 25°C

Nous avons employé le même protocole expérimental que Ramos et al., rapporté pour les mésophases à base de SDS, ²⁶⁵ à savoir dans un premier temps nous avons travaillé simplement avec une phase aqueuse non salée et du surfactant. Lorsque la zone de stabilité de la mésophase hexagonale a été déterminée, nous avons fixé le ratio E/S ($E/S=1,94$). Puis nous avons augmenté la quantité de cyclohexane dans la mésophase non salée jusqu'à atteindre la limite de formation.

Au-delà de cette limite, il est impossible de continuer à augmenter le ratio O/W sans augmenter la force ionique dans la phase aqueuse. Lorsque la salinité dans la phase aqueuse est progressivement augmentée, la formation d'une mésophase hexagonale est assujettie à l'ajout d'un volume croissant de cyclohexane. (cf. Figure 50)



| | | | | |
|-------------------------|---|-------------------------|---|-------------------------|
| [Concentration sels 1] | < | [Concentration sels 2] | < | [Concentration sels 3] |
| Volume de cyclohexane 1 | < | Volume de cyclohexane 2 | < | Volume de cyclohexane 3 |

Figure 50 : Gonflement de la mésophase hexagonale par augmentation simultanée de la concentration en sels dans la phase aqueuse et de la quantité de cyclohexane

Nous avons étudié les zones de stabilité de mésophases hexagonales dopées en NaCl, de 0,1 en 0,1 M (zone entourée en pointillés rouges sur la *Figure 49*) jusqu'à atteindre 1 mol.L⁻¹.

Nous pouvons remarquer que le quatrième élément, le pentanol, qui joue le rôle de co-surfactant, n'apparaît pas sur la *Figure 49* bien que sa présence soit absolument nécessaire. Le pentanol joue le double rôle de co-surfactant et de capteur de radicaux oxydants OH• lors de la radiolyse, qui sera plus détaillé dans la suite du manuscrit. Le volume de pentanol par rapport aux autres constituants reste faible quelque soit la mésophase et a tendance à augmenter linéairement avec le volume de cyclohexane (entre 240 et 340 microlitres). Le volume du pentanol est donnée par l'équation suivante, déterminée empiriquement : Volume pentanol = 0,22+0,0085*Volume cyclohexane.

La *Figure 51* représente l'évolution du volume de cyclohexane en fonction de la concentration en NaCl. La relation entre les deux, monotone et linéaire a été déterminée de façon empirique. Le volume du cyclohexane est donnée par l'équation suivante, déterminée empiriquement : Volume cyclohexane = 1,39 + 12,22*[Concentration en sels en mol.L⁻¹].

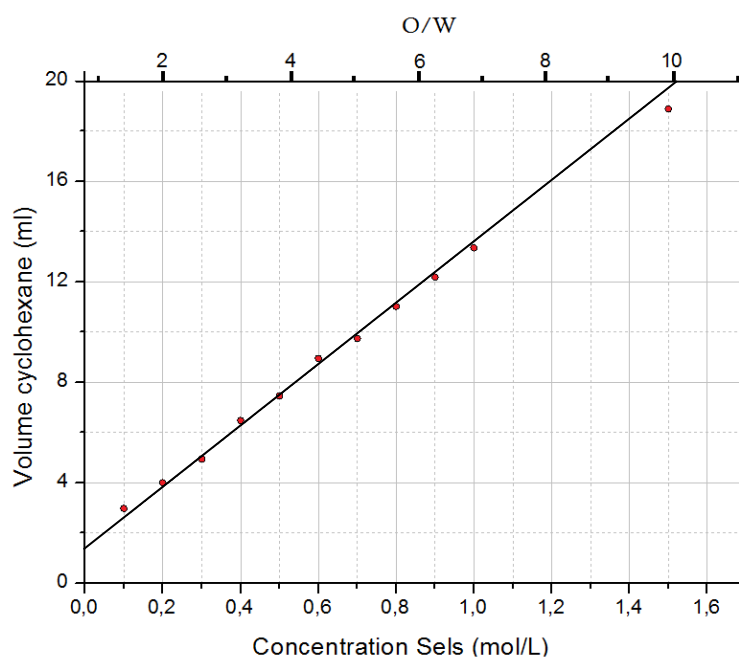
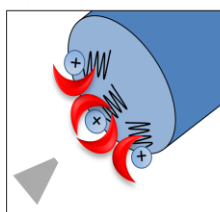


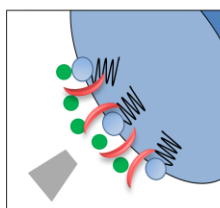
Figure 51 : Volume de cyclohexane en fonction de la concentration en sels dans la phase aqueuse et sa correspondance en O/W.

Dans tous les échantillons, le volume en eau et le rapport eau / surfactant sont gardés constants. A chaque force ionique correspond donc un volume précis de cyclohexane, permettant d'établir l'évolution du rapport O/W dans notre système quaternaire.

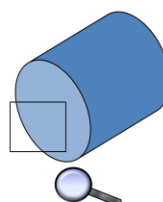
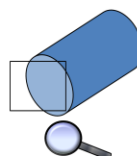
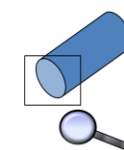
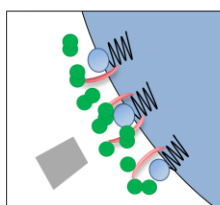
- La répulsion entre les têtes polaires, chargées positivement, éloigne les têtes polaires entre elles.



- L'adjonction de sels autour d'une tête polaire diminue la charge apparente ressentie par les autres têtes, diminuant du même coup la répulsion entre les têtes.



- L'augmentation de la concentration en sels autour des têtes polaires masque de plus en plus la répulsion entre les têtes polaires.



Ajout de sels inorganiques

=

Augmentation du rayon de courbure

=

Grossissement du diamètre du tube

Figure 52 : Effet de l'augmentation de la salinité sur la courbure de la micelle

La composition de la mésophase peut être ainsi variée de façon continue, passant d'un rapport Huile/Eau (Oil/Water, O/W) de 0 à 6,59. Ce rapport est bien supérieur à celui reporté auparavant dans le système quaternaire SDS/eau/cyclohexane/pentanol par Ramos et *al.*²⁶⁵

L'extrapolation du diamètre d'un cylindre en l'absence de phase organique donne une valeur de 2,4 nm. Cette valeur est comparable au double de la longueur de la chaîne alkyle du principal surfactant, le CTAB, tout en position trans en solution. (about 1,7 nm²⁷⁵) auquel il faut retrancher un tiers de la longueur qui correspond à l'interdigitation des chaînes carbonées.¹⁶⁴

Les caractéristiques des mésophases gonflées ont été étudiées par SAXS. Les courbes obtenues pour des mésophases dopées de 0,1 jusqu'à 1M en NaCl sont superposées dans la Figure 53.

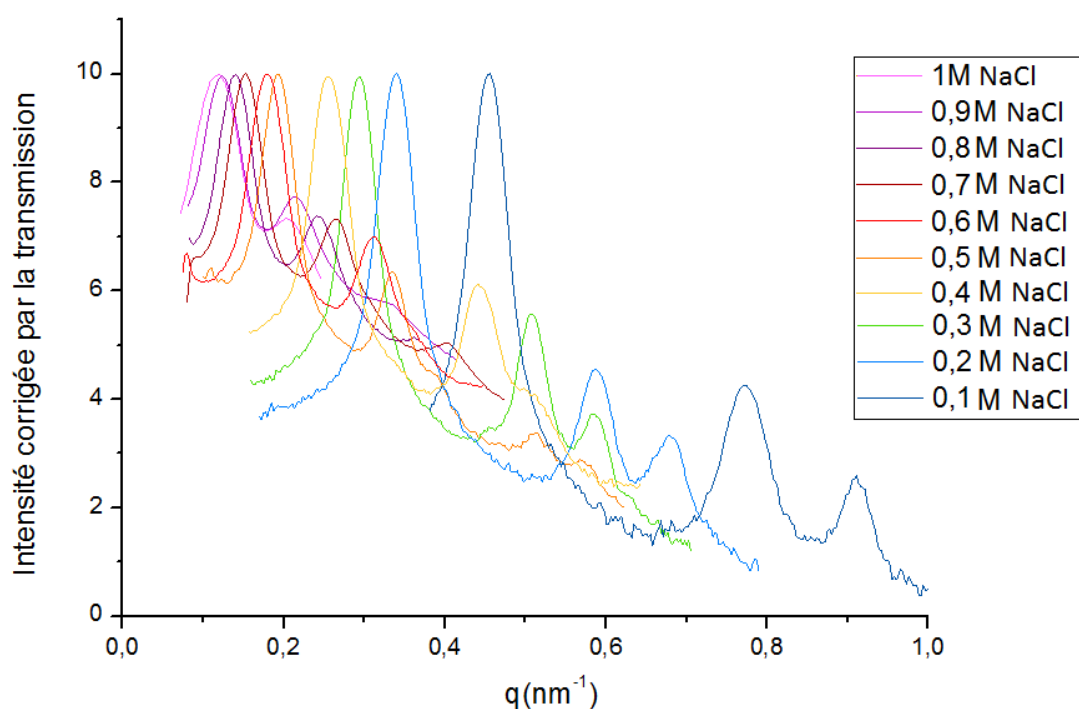


Figure 53 : Courbes extraites des SAXS des mésophases gonflées de différentes compositions, variation de la composition de la phase aqueuse de 0,1 M à 1 M en NaCl

Le premier spectre à 0,1 M (bleu foncé) présente les 3 premiers ordres des pics de Bragg attendus pour une mésophase hexagonale. Avec l'augmentation de la concentration en NaCl et donc du rapport O/W, on retrouve ces trois premiers ordres mais décalés vers les plus petites longueurs d'onde, ce qui indique un plus grand paramètre de maille.

Les abscisses des pics de Bragg relevés sont dans les ratios attendus (1 : $\sqrt{3}$: $\sqrt{4}$). Ils permettent de déterminer le paramètre de maille d_c correspondant à la distance entre les centres de deux tubes adjacents (cf. *Paragraphe 3.1.2.1.1*).

On remarque que l'intensité relative des pics diminue avec l'augmentation du gonflement, en raison de la fluctuation des parois plus importante dans les gros tubes donc une perte d'organisation qui augmente donc un pic de moins en moins résolu.

Au-dessus, de 1 M en NaCl, correspondant à un O/W de 6,59, une mésophase hexagonale peut être formée mais deux raisons empêchent la caractérisation à plus petit q :

- la stabilité est facilement rompue par un changement de température par exemple
- les analyses par SAXS sont rendues difficiles car le pic q_0 se rapproche trop du faisceau direct, empêchant sa visualisation complète. De plus, comme les tubes sont des assemblages qui fluctuent de plus en plus lorsque leur diamètre augmente, la résolution sur les pics q_1 et q_2 se réduit d'autant.

Pour remédier à ces problèmes d'analyse, on pourrait éloigner encore l'échantillon de la source de RX (déjà à 1890 mm) et/ou employer un faisceau plus cohérent de RX type synchrotron.

L'intégration des courbes de SAXS présentées dans la *Figure 53* permet d'obtenir des données quantitatives sur la mésophase étudiée. Dans le *Tableau 13*, les positions des trois premiers pics de Bragg sont reportées ainsi que les ratios q_1/q_0 et q_2/q_0 . Ces derniers oscillent autour de $\sqrt{3}$ et $\sqrt{4}$ respectivement, prouvant la géométrie hexagonale de la mésophase.

| Échantillon | Position du pic q_0 (nm^{-1}) | Position du pic q_1 (nm^{-1}) | Position du pic q_2 (nm^{-1}) | Rapport q_1/q_0 | Rapport q_2/q_0 |
|-------------------|--|--|--|-------------------|-------------------|
| 0,1M NaCl | $q_0 = 0,452$ | $q_1 = 0,770$ | $q_2 = 0,909$ | $q_1/q_0=1,70$ | $q_2/q_0=2,00$ |
| 0,2M NaCl | $q_0 = 0,337$ | $q_1 = 0,586$ | $q_2 = 0,677$ | $q_1/q_0=1,74$ | $q_2/q_0=2,00$ |
| 0,3M NaCl | $q_0 = 0,292$ | $q_1 = 0,507$ | $q_2 = 0,585$ | $q_1/q_0=1,73$ | $q_2/q_0=2,00$ |
| 0,4M NaCl | $q_0 = 0,254$ | $q_1 = 0,441$ | $q_2 = 0,507$ | $q_1/q_0=1,73$ | $q_2/q_0=2,00$ |
| 0,5M NaCl | $q_0 = 0,191$ | $q_1 = 0,334$ | $q_2 = 0,387$ | $q_1/q_0=1,75$ | $q_2/q_0=2,02$ |
| 0,6M NaCl | $q_0 = 0,188$ | $q_1 = 0,328$ | $q_2 = 0,380$ | $q_1/q_0=1,74$ | $q_2/q_0=2,01$ |
| 0,7M NaCl | $q_0 = 0,151$ | $q_1 = 0,263$ | $q_2 = 0,303$ | $q_1/q_0=1,73$ | $q_2/q_0=2,00$ |
| 0,8M NaCl | $q_0 = 0,139$ | $q_1 = 0,241$ | $q_2 = 0,279$ | $q_1/q_0=1,73$ | $q_2/q_0=2,00$ |
| 0,9 M NaCl | $q_0 = 0,122$ | $q_1 = 0,214$ | $q_2 = 0,242$ | $q_1/q_0=1,74$ | $q_2/q_0=1,98$ |
| 1M NaCl | $q_0 = 0,117$ | $q_1 = 0,203$ | $q_2 = 0,235$ | $q_1/q_0=1,73$ | $q_2/q_0=1,99$ |

Tableau 13 : Valeurs des pics q_0 , q_1 et q_2 pour un dopage au NaCl avant irradiation et rapports caractéristiques

A travers les (Équation 3.2 et 3.3 et les données du tableau précédent, le diamètre des tubes est calculé. Les résultats avant et après irradiation sont présentés dans le *Tableau 14*.

| Composition échantillons | CTAB | Phase aqueuse | Phase organique | O/W | Pentanol (μL) | Échantillons | | | |
|--------------------------|-------|----------------------|------------------|-------|----------------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|
| | | Eau + [NaCl] (mol/L) | Cyclohexane (ml) | | | Avant irradiation | | Après irradiation | |
| | | | | | | Diamètre tube par SAXS (nm) | Dose γ (kGy) | Diamètre tube par SAXS (nm) | Dose γ (kGy) |
| Composition échantillons | 1,03g | 2geau | [NaCl]=0,1 | 2,98 | 1,5 | 260 | 13,2 | 13,9 | 88,8 |
| | | | [NaCl]=0,2 | 4,00 | 2 | 260 | 18,6 | 18,8 | |
| | | | [NaCl]=0,3 | 4,95 | 2,47 | 260 | 22,1 | 21,5 | |
| | | | [NaCl]=0,4 | 6,48 | 3,24 | 280 | 26,3 | 28,0 | |
| | | | [NaCl]=0,5 | 7,46 | 3,73 | 260 | 35,4 | 34,3 | |
| | | | [NaCl]=0,6 | 8,95 | 4,48 | 310 | 38,8 | 39,4 | |
| | | | [NaCl]=0,7 | 9,75 | 4,88 | 320 | 45,9 | 44,3 | |
| | | | [NaCl]=0,8 | 10,89 | 5,45 | 320 | 50,3 | 50,8 | |
| | | | [NaCl]=0,9 | 12,03 | 6,02 | 320 | 57,8 | 57,5 | |
| | | | [NaCl]=1 | 13,18 | 6,59 | 340 | 60,4 | 59,0 | |

Tableau 14 : Résumé des mesures des rayons des tubes obtenues par SAXS dans les mésophases hexagonales dopées en NaCl

Les mésophases avant et après irradiation présentent des diamètres de tubes très similaires.

Grâce à l'accroissement progressif de la force ionique joint à l'augmentation de la proportion de phase apolaire dans le mélange, le diamètre D des cylindres est contrôlable de façon continue de 13,2 nm à 60 nm. Quant à la distance entre les tubes adjacents, e , elle reste quasi-constante (2,5 +/- 1nm).

La Figure 54 résume à elle seule les résultats de cette partie préliminaire concernant l'étude des mésophases hexagonales dopées en sels inorganiques. Elle met en lumière le contrôle relativement précis du diamètre du tube en fonction du rapport O/W. Ce graphique souligne la proximité des résultats obtenus avant (en noir) et après irradiation (en rouge).

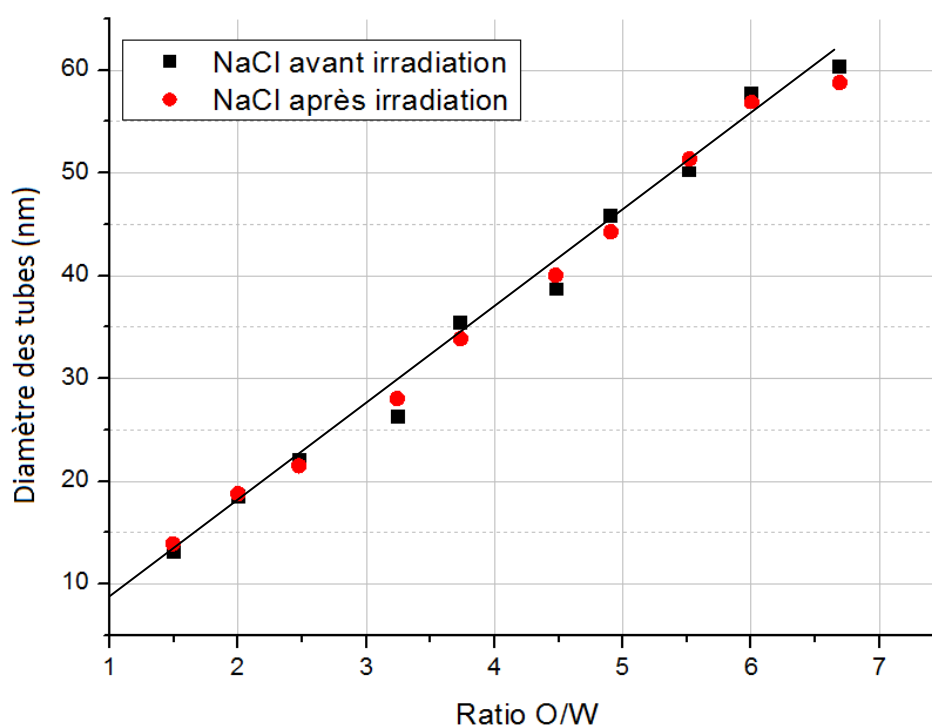


Figure 54 : Comparaison des tailles de tubes dans des mésophases de différents ratios O/W, avant (en noir) et après irradiation (en rouge) au ^{60}Co , pendant 50 h avec un débit de dose de $1,85 \text{ kGy.h}^{-1}$.

Nous avons donc montré que les mésophases hexagonales sont stables à l'irradiation et dans un grand domaine de pH. De plus, elles peuvent être dopées par des concentrations élevées en sels métalliques. L'augmentation de la force ionique modifie le diamètre des tubes tout en permettant de conserver la géométrie hexagonale. Ces mésophases hexagonales peuvent donc être utilisées comme nanoréacteurs pour synthétiser des nanostructures métalliques.

3.1.2.3 LES MESOPHASES GONFLEES DOPEES AVEC DES SELS METALLIQUES DANS LA PHASE AQUEUSE

Une fois les caractéristiques des mésophases hexagonales gonflées connues, avec l'adjonction de plus ou moins de NaCl, notre travail s'est tourné vers l'insertion de sels métalliques dans la phase aqueuse ou dans la phase organique.

Nos recherches se sont tournées vers l'utilisation de métaux nobles, en particulier le platine et le palladium, en raison de leurs propriétés catalytiques, électro-catalytique et comme capteurs. Le platine et le palladium jouent un rôle particulièrement remarquable dans les réactions catalytiques telles que l'hydrogénation et la création de liaisons C-C (ils sont particulièrement employés dans les réactions de Heck et Suzuki) ou l'oxydation du monoxyde de carbone dans les pots catalytiques. Les nanoparticules à base de palladium et de platine sont également d'excellents électro-catalyseurs pour les piles à combustibles. D'autre part, les matériaux en palladium présentent des propriétés intéressantes de stockage de l'hydrogène. De ce fait, nous avons sciemment choisi de former des nanostructures (bi)métalliques à base de palladium et de platine. Augmenter le rapport surface/volume (tout en gardant les mêmes activités catalytiques et autres performances) permet de minimiser la quantité de métal utilisé et donc le coût. Dans un premier temps nous présenterons les résultats avec les sels métalliques dans la phase aqueuse puis ensuite avec le dopage en phase organique.

En ce qui concerne la formation de structures métalliques, l'avantage majeur des mésophases est qu'elles permettent de solubiliser une grande concentration de sels métalliques dans la phase aqueuse sans se déstabiliser (jusqu'à $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ au moins) tout en permettant de contrôler de façon efficace l'agrégation et la croissance des particules.^{121, 125} A titre de comparaison, en solution par radiolyse gamma, l'ordre de grandeur des concentrations en sels métalliques employées est $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ pour l'obtention de petites nanoparticules. L'emploi de mésophases comme nanoréacteurs permet la réalisation de nanostructures à bien plus grande échelle qu'en solution.

A l'instar des mésophases hexagonales dopées en sels inorganiques, nous avons dopé la phase aqueuse des mésophases hexagonales avec des sels métalliques de platine ($\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$) et de palladium ($\text{Pd}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$). Les mésophases monométalliques ont été précédemment étudiées dans des publications de notre groupe.^{123, 124}

La synthèse de ces mésophases s'effectue en gardant dans un premier temps la concentration en sels métalliques constante, fixée à $0,1 \text{ M}$. Ces sels métalliques jouent un rôle dans la force ionique s'exerçant autour des têtes polaires du surfactant. La concentration en sels totale (sels métalliques à $0,1 \text{ M} + x \text{ M}$ de NaCl) détermine la quantité O/W du mélange, déterminée dans la *Figure 51*.

Dans la *Figure 55*, les spectres obtenus par SAXS des mésophases dopées par un mélange sels métalliques et NaCl dans la phase aqueuse sont présentés.

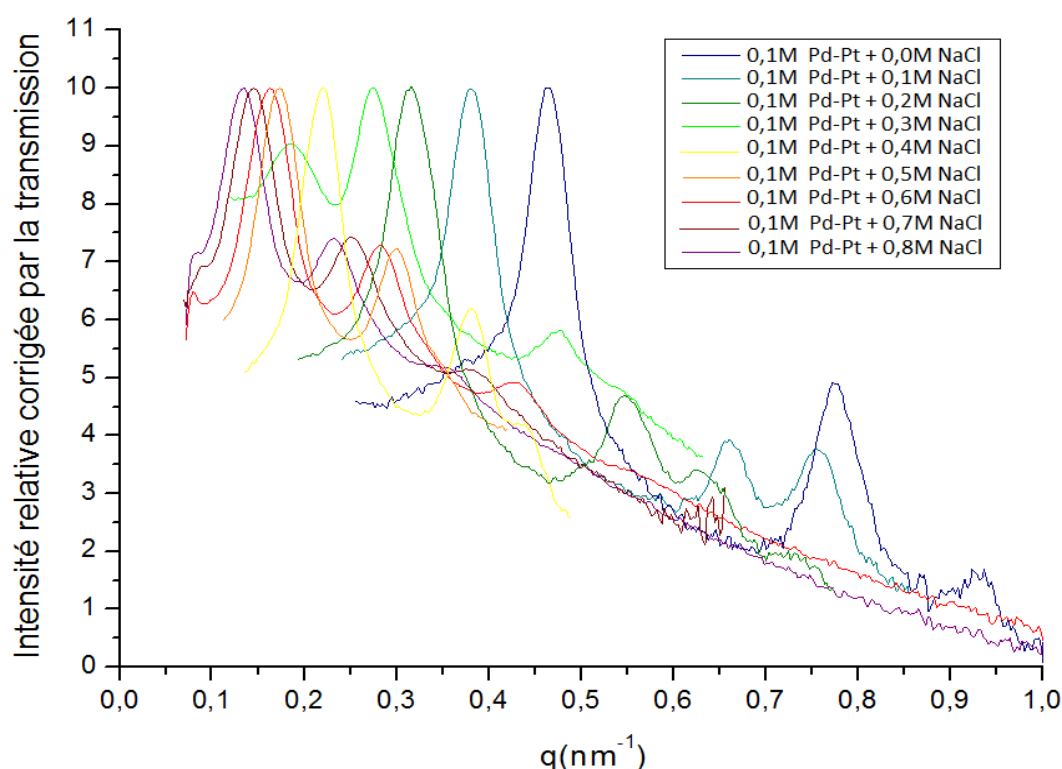


Figure 55: Superposition des spectres SAXS des mésophases hexagonales contenant 0,1 M de sels métalliques et une proportion croissante de NaCl

Comme dans le cas des mésophases hexagonales dopées en NaCl, on observe un déplacement vers les plus petits q à mesure que la concentration totale en sels augmente. Ce transfert est cohérent avec l'augmentation du diamètre des tubes. Les données issues de ces spectres sont reportées dans le *Tableau 15*. Dans ce tableau sont reportées les positions des trois premiers pics de Bragg q_0 , q_1 et q_2 . Les rapports q_1/q_0 et q_2/q_0 sont consistants avec la présence d'une mésophase hexagonale.

| Échantillon | Position du pic q_0 (nm ⁻¹) | Position du pic q_1 (nm ⁻¹) | Position du pic q_2 (nm ⁻¹) | Rapport q_1/q_0 | Rapport q_2/q_0 |
|------------------------|---|---|---|-------------------|-------------------|
| 0,1M Pd-Pt + 0M NaCl | $q_0 = 0,464$ | $q_1 = 0,776$ | $q_2 = 0,927$ | $q_1/q_0=1,67$ | $q_2/q_0=1,99$ |
| 0,1M Pd-Pt + 0,1M NaCl | $q_0 = 0,379$ | $q_1 = 0,659$ | $q_2 = 0,755$ | $q_1/q_0=1,73$ | $q_2/q_0=1,98$ |
| 0,1M Pd-Pt + 0,2M NaCl | $q_0 = 0,316$ | $q_1 = 0,550$ | $q_2 = 0,631$ | $q_1/q_0=1,74$ | $q_2/q_0=2,00$ |
| 0,1M Pd-Pt + 0,3M NaCl | $q_0 = 0,275$ | $q_1 = 0,475$ | $q_2 = 0,550$ | $q_1/q_0=1,72$ | $q_2/q_0=2,04$ |
| 0,1M Pd-Pt + 0,4M NaCl | $q_0 = 0,219$ | $q_1 = 0,380$ | $q_2 = 0,440$ | $q_1/q_0=1,73$ | $q_2/q_0=2,00$ |
| 0,1M Pd-Pt + 0,5M NaCl | $q_0 = 0,172$ | $q_1 = 0,299$ | $q_2 = 0,351$ | $q_1/q_0=1,74$ | $q_2/q_0=2,04$ |
| 0,1M Pd-Pt + 0,6M NaCl | $q_0 = 0,162$ | $q_1 = 0,280$ | $q_2 = 0,332$ | $q_1/q_0=1,72$ | $q_2/q_0=2,04$ |
| 0,1M Pd-Pt + 0,7M NaCl | $q_0 = 0,154$ | $q_1 = 0,269$ | $q_2 = 0,305$ | $q_1/q_0=1,73$ | $q_2/q_0=1,97$ |
| 0,1M Pd-Pt + 0,8M NaCl | $q_0 = 0,134$ | $q_1 = 0,231$ | $q_2 = 0,270$ | $q_1/q_0=1,73$ | $q_2/q_0=2,02$ |

Tableau 15 : Valeurs des pics q_0 , q_1 et q_2 pour un dopage avec 0,1M de sels métalliques et une quantité croissante de NaCl avant irradiation et rapports caractéristiques

La valeur du pic q_0 ainsi que la composition du mélange permet d'extraire le diamètre des tubes D , ainsi que l'épaisseur des murs e , d'après les (Équation 3.1), (Équation 3.2), (Équation 3.3 et (Équation 3.4. Dans le Tableau 16 sont reportées la composition de chaque mésophase synthétisée ainsi que les diamètres des tubes correspondants, avant et après irradiation.

| Composition échantillons | CTAB | Phase | | O/W | Pentanol (μL) | Échantillons | | | |
|--------------------------|-------|---|------------------|-------|---------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|
| | | Phase aqueuse | Phase organique | | | Avant irradiation | | Après irradiation | |
| | | Eau + [Sels] dont 0,1M sels métalliques | Cyclohexane (ml) | | | Diamètre tube par SAXS (nm) | Dose γ (kGy) | Diamètre tube par SAXS (nm) | Dose γ (kGy) |
| | 1,03g | 2g eau | [sels]=0,1 | 2,98 | 1,5 | 240 | 0 | 12,9 | 8,8 |
| | | | [sels]=0,2 | 4,00 | 2 | 260 | | 16,5 | |
| | | | [sels]=0,3 | 4,95 | 2,47 | 270 | | 18,5 | |
| | | | [sels]=0,4 | 6,48 | 3,24 | 300 | | 25,0 | |
| | | | [sels]=0,5 | 7,46 | 3,73 | 300 | | 27,0 | |
| | | | [sels]=0,6 | 8,95 | 4,48 | 300 | | | |
| | | | [sels]=0,7 | 9,75 | 4,88 | 310 | | 47,5 | |
| | | | [sels]=0,8 | 10,89 | 5,45 | 320 | | 45,2 | |
| | | | [sels]=0,9 | 12,03 | 6,02 | 320 | | | |
| | | | [sels]=1 | 13,18 | 6,59 | 330 | | | |

Tableau 16 : Résumé des mesures des rayons des tubes obtenues par SAXS dans les mésophases hexagonales dopées en sels métalliques de platine et de palladium (tetramine dichloro)

De ce tableau deux résultats intéressants peuvent être déduits :

- La réduction radiolytique des sels métalliques, contribuant initialement pour 0,1 M à la concentration totale n'entraîne pas de modification structurelle de la mésophase. La mésophase n'est pas détruite par l'irradiation gamma, ce qui avait déjà été observé dans le cas des mésophases dopées uniquement en NaCl, mais elle n'est pas non plus perturbée ni par la modification de la force

ionique en solution ni par la présence des nanostructures métalliques conséquentes à la radiolyse. On observe cependant parfois une sédimentation des structures métalliques après irradiation.

- L'emploi d'un mélange de sels métalliques et de NaCl conduit strictement aux mêmes résultats qu'avec du NaCl pur. Ce constat est compatible avec les travaux de Pena Dos Santos et *al.*¹²¹ qui montrent dans un article de 2005 que les caractéristiques structurales des mésophases hexagonales gonflées, tel que le diamètre des tubes, ne sont pas influencées par la nature des ions et contre-ions mais uniquement par la force ionique.

3.1.2.4 COMPARAISON ENTRE LES MESOPHASES DOPÉES EN NaCl ET EN SELS MÉTALLIQUES

Nous avons présenté dans cette étude préliminaire les résultats concernant les caractéristiques structurales des mésophases, qu'elles soient dopées en NaCl ou en sels métalliques.

Un point important doit être soulevé. En effet, nous avons étudié des mésophases contenant des concentrations similaires, soit en NaCl, soit en sels métalliques. Prenons l'exemple de mésophases dopées l'une à 0,1 M en NaCl et l'autre à 0,1 M en sels métalliques.

Aux mêmes concentrations molaires, la force ionique est doublée dans les solutions aqueuses de sels métalliques du fait de la double charge des ions métalliques. Or, c'est cette force ionique qui détermine l'écrantage des charges autour de la tête polaire du surfactant, donc les répulsions entre têtes polaires et par conséquent le volume de cyclohexane à insérer pour la conservation de la structure hexagonale.

Cependant, comme nous avons pu l'observer dans la *Figure 49*, les mésophases peu chargées en sels sont stables sur une plus grande plage de composition et leurs domaines de stabilité se recouvrent. Dans la *Figure 56*, les forces ioniques sont calculées grâce à la concentration et à la charge des ions en présence selon l'équation :

$$Force\ Ionique = 1/2 \sum_i C_i Z_i^2 \quad (ÉQUATION\ 3.5)$$

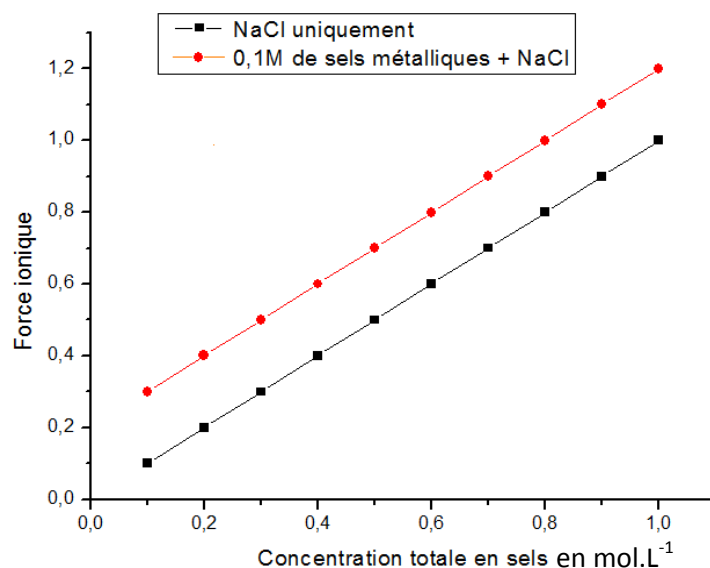


Figure 56 : Évolution des forces ioniques dans la phase aqueuse des mésophases entièrement dopées en NaCl et partiellement dopées en sels métalliques (0,1M) avec un complément en NaCl.

Même si à 0,1 M, le rapport de force ionique entre les mésophases entièrement composées de NaCl et les autres composées de 0,1 M sels métalliques et du complément en NaCl est de 3, il chute à 1,2 pour une concentration de 0,9 M (cf. Figure 57). Le rapport des forces ioniques des deux systèmes diminue avec l'augmentation de la concentration totale en sels.

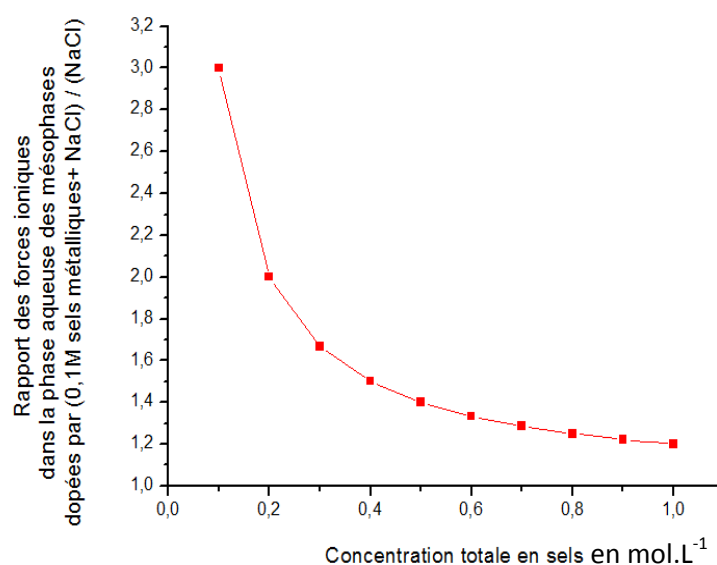


Figure 57 : Évolution du rapport entre les forces ioniques de la phase aqueuse contenant (0,1 M sels métalliques + x M en NaCl) par celles contenant (avec NaCl pur) en fonction de la concentration totale en sels.

Par conséquent la différence de force ionique ne porte pas à conséquence, car la même quantité de cyclohexane peut être introduite dans les deux cas donc les mésophases sont construites dans les mêmes proportions relatives des composants et ont donc les mêmes caractéristiques (cf. *Figure 58*). Ainsi, pour des concentrations en sels identiques, l'introduction d'une même quantité de cyclohexane conduit à la formation de mésophases hexagonales avec le même diamètre et le même espacement entre les tubes.

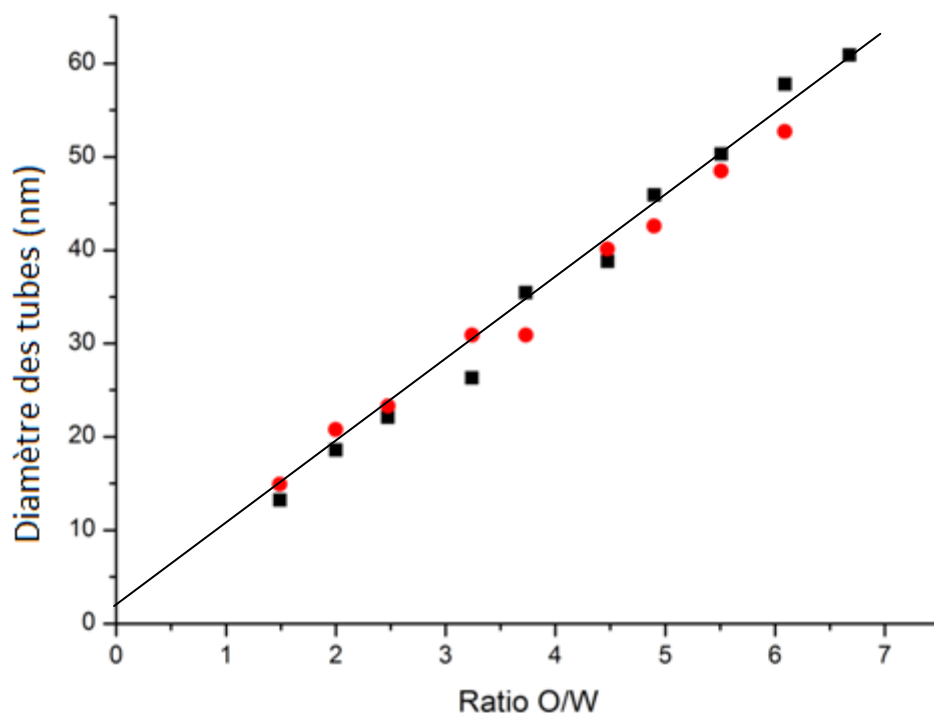


Figure 58 : Comparaison des tailles de tubes dans des mésophases de différents ratios O/W avant irradiation dopées en NaCl (en noir) ou dopées par un mélange de sels métalliques et de NaCl (en rouge).

Bien sûr, il aurait été plus simple de réaliser des mésophases contenant une proportion en sels telle que les forces ioniques soient identiques dans les deux cas. Pourtant, notre choix s'est tourné vers la première option présentée car, comme nous le verrons en détail par la suite, il est nécessaire d'introduire une certaine concentration en sels métalliques afin que les nanostructures poreuses soient formées.

3.1.3 SYNTHÈSE DE NANOSTRUCTURES BIMÉTALLIQUES PALLADIUM-PLATINE

Dans la partie précédente, nous avons étudié les caractéristiques structurales des mésophases hexagonales (*Partie 3.1.2*). Ces auto-assemblages de molécules de surfactants et de co-surfactants peuvent servir de matrices de confinement pendant la réduction des sels métalliques, afin de

générer des formes anisotropes. Les formes obtenues dépendent de nombreux facteurs, tels que le confinement, le type de sel métallique, le type de surfactant, la cinétique de réduction...

L'objet de cette partie est de présenter les paramètres influant sur la morphologie des nanoballes poreuses. Les paramètres majeurs que nous avons modifiés sont *l'augmentation du rapport O/W* et la *composition des sels métalliques* introduits dans la mésophase. Plusieurs autres paramètres, tels que la *nature des réducteurs*, la *vitesse de réduction*, la *concentration en sels métalliques*... ont été considérés.

Le protocole expérimental pour l'obtention des nanostructures métalliques est présenté dans la *Partie 2.1.2.2* et l'étude des mésophases correspondantes est détaillée dans la *Partie 3.1.2.3*.

Différentes nanostructures métalliques dont des nanostructures poreuses (nanoballes) à base de Pt et Pd ont été synthétisées dans les mésophases hexagonales gonflées.^{123,124} (cf. *Figure 59*) Ces nanostructures ont montré des activités électrocatalytiques prometteuses pour des applications en piles à combustible (évolution de l'hydrogène et oxydation de l'éthanol).

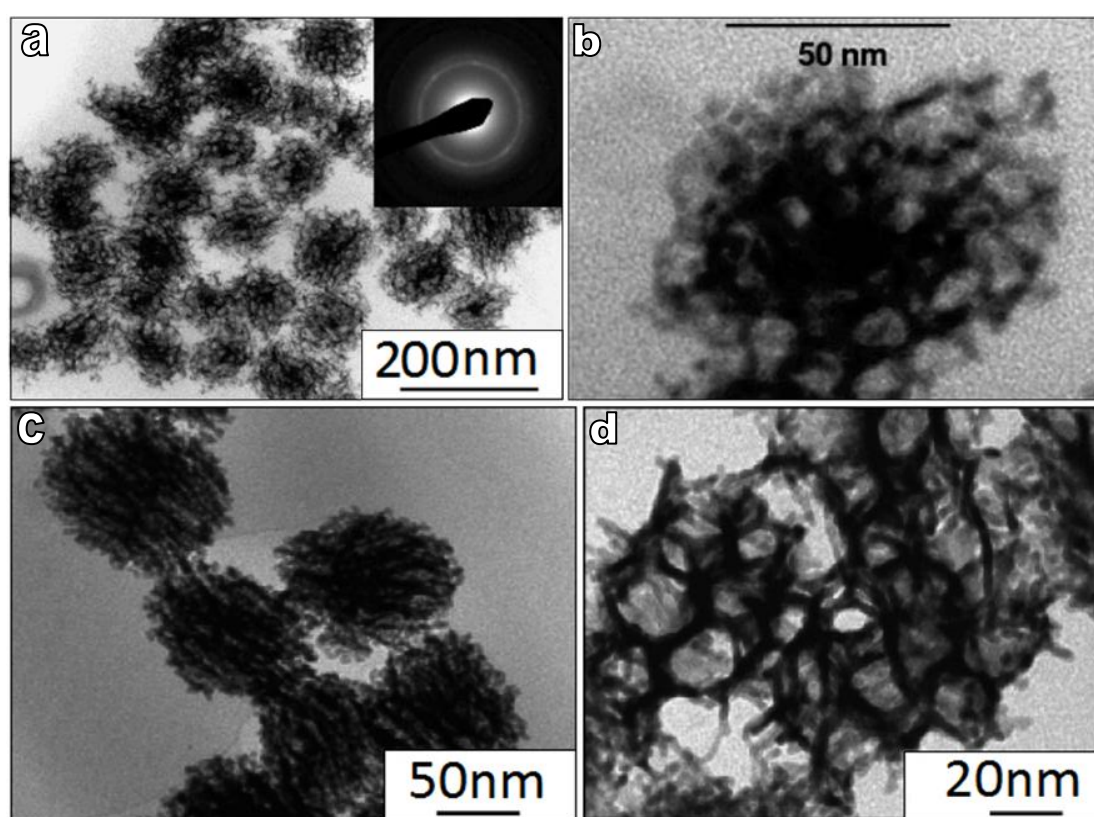


Figure 59 : Images TEM extraites des publications précédentes, de nanostructures (a et b) de palladium, (c et d) de platine réalisées par la réduction in situ des sels métalliques par radiolyse gamma dans des mésophases hexagonales.

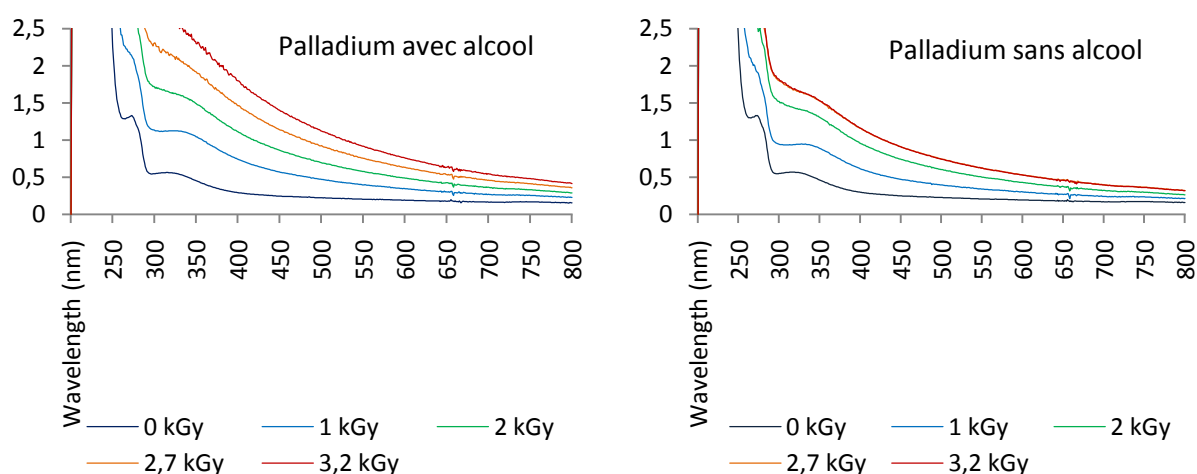
Ce travail de thèse s'est concentré essentiellement sur le contrôle des différents paramètres conduisant à l'obtention de nanostructures bimétalliques poreuses. Nous nous sommes particulièrement penchés sur le contrôle de la taille de la porosité et de la composition de la nanostructure. En effet, l'étude fine de ces deux paramètres conditionne la qualité des études actuelles et futures dans les nombreuses applications possibles de ces nanostructures. La fin de cette partie sera consacrée aux premiers résultats obtenus pour différentes applications par les équipes collaboratrices sur nos systèmes.

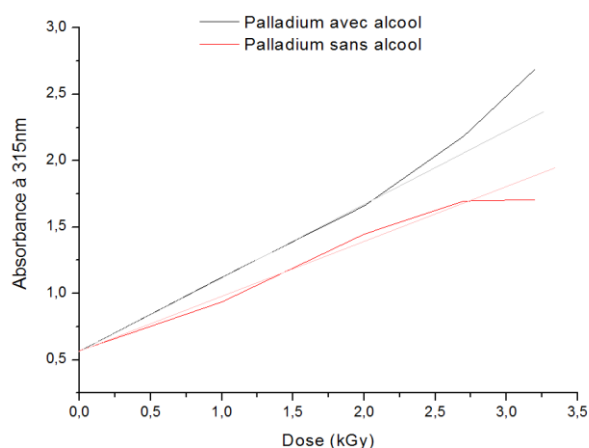
D'autres paramètres, tels que le type de surfactant, le potentiel redox du réducteur et la cinétique de réduction ont un impact extrêmement important sur la nanostructure métallique formée.

Étude en solution aqueuse

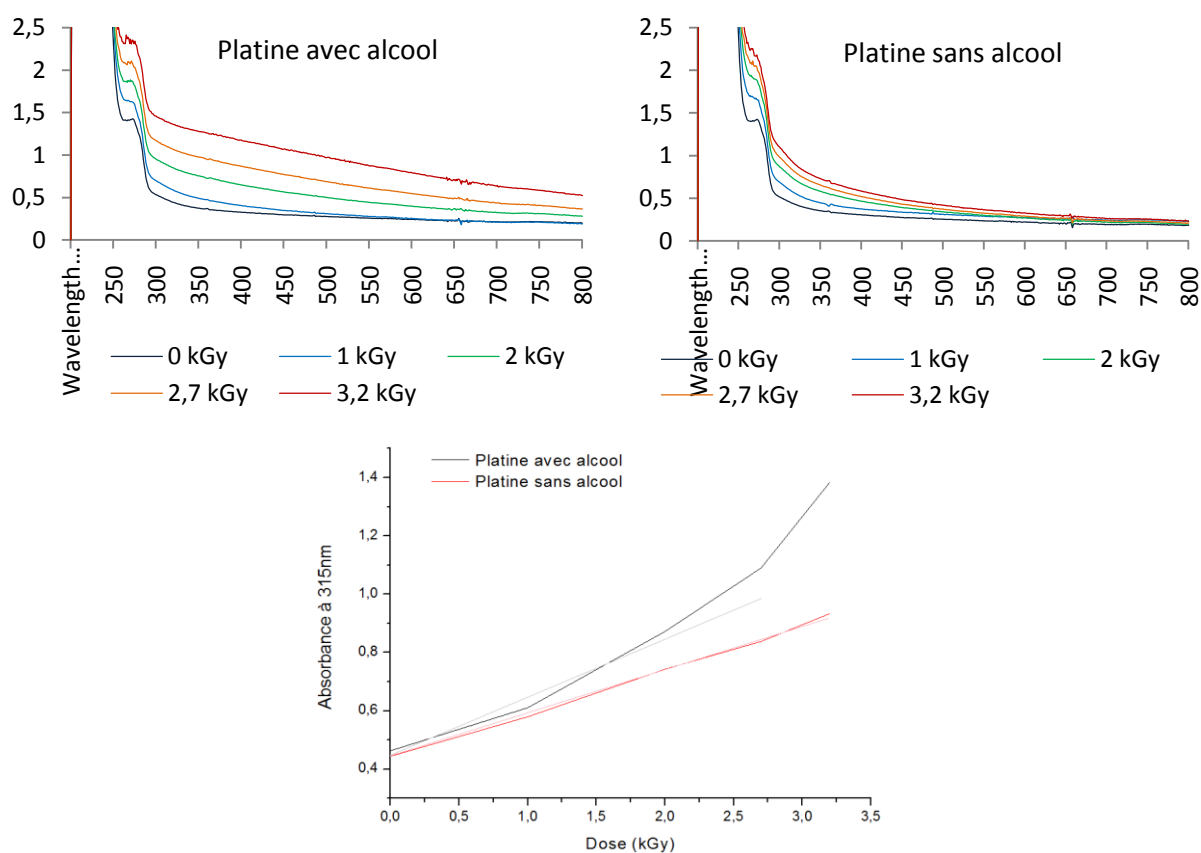
A titre de comparaison, nous avons effectué la réduction radiolytique des mêmes précurseurs métalliques en solution aqueuse, à savoir le $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4$, Cl_2 et le $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4$, Cl_2 . L'agrégation est limitée par la présence d'un polymère, le PAA.

La cinétique de réduction est suivie par spectroscopie UV-Visible. Les spectres enregistrés à différents temps d'irradiation des solutions de Pt et de Pd sont présentés *Figure 60*. L'absorption augmente avec le temps d'irradiation jusqu'à atteindre un plateau (non présenté sur la courbe) à 3,0 kGy pour les irradiations avec alcool et à 6,2 kGy pour les irradiations sans alcool. Cette évolution spectrale correspond à la réduction des complexes métalliques et à la formation de nanoparticules de Pt et de Pd (dont le maximum des bandes plasmon se situe dans l'UV autour de 200 nm) jusqu'à réduction totale du Pt et de Pd.





Augmentation de l'absorbance à 315 nm en fonction de la dose d'irradiation pour les solutions de Pd avec et sans alcool (0,1 M) et fits linéaires (en traits fins).



Augmentation de l'absorbance à 315 nm en fonction de la dose d'irradiation pour les solutions de Pt avec et sans alcool (0,1 M) et fits linéaires (en traits fins).

Figure 60 : Suivi spectrophotométrique dans l'UV-Visible de la réduction des sels de platine et de palladium à 10^{-3} M par radiolyse gamma, 0,1M de PAA en présence ou non d'isopropanol (0,1 M).

Quelque soit le sel métallique à réduire, Pt ou Pd, la cinétique de réduction est accélérée en présence d'alcool, ici, l'isopropanol. Rappelons que la radiolyse de l'eau conduit à la formation d'électrons solvatés, de radicaux réducteurs (H^{\bullet}) et de radicaux oxydants (OH^{\bullet}). L'ajout d'un alcool permet de

capter les radicaux oxydants OH^\bullet pour donner des radicaux alcools réducteurs (cf. (ÉQUATION I.18)). Ceci permet d'atteindre le rendement maximal de réduction soit $G_{\text{red}} = 0,62 \mu\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$. Les courbes montrent que la cinétique de réduction est augmentée en présence d'alcool.

Dans le cas du platine et palladium, les nanoparticules obtenues en fin d'irradiation sont homogènes en taille et ont un diamètre moyen de 2 nm.

L'irradiation de solutions mixtes contenant les précurseurs Pt^{II} et Pd^{II} ont également été effectuées. Les nanoparticules obtenues sont sphériques et homogènes en taille et ont un diamètre de 2 à 3 nm (cf. Figure 61). Les distances entre les plans atomiques du palladium et du platine très proches et ne peuvent pas être distinguées. Les spectres EDX pris à différents temps d'irradiation montrent que les nanoparticules ont la même composition du début à la fin de l'irradiation, ce qui atteste du caractère d'alliage.

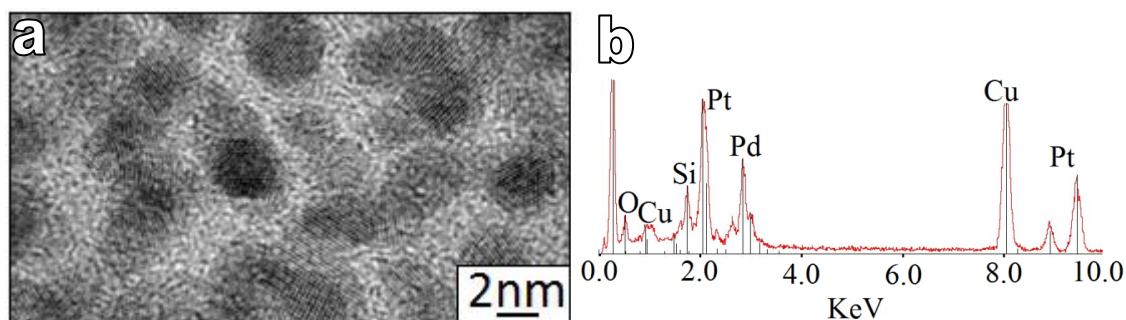


Figure 61 : a) Image de HR-TEM de nanoparticules alliées Pd-Pt (1 :1) formées par irradiation gamma d'une solution aqueuse de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4$, Cl_2 et de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4$, Cl_2 (concentration totale en sels métalliques $2 \times 10^{-3} \text{ M}$) et stabilisée par le PAA (0,1 M) et b) Spectre EDX correspondant, montrant la présence de platine et de palladium.

3.1.3.1.1 COMPARAISON DES CINÉTIQUES DE RÉDUCTION EXPÉRIMENTALE EN MÉSOPHASE ET EN SOLUTION

D'après les cinétiques de réduction du platine et du palladium en solution aqueuse, pour réduire $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de platine ou de palladium, il serait nécessaire d'irradier la mésophase avec 320 kGy (soit 172 h d'irradiation avec la source Co^{60} au débit maximal) or le suivi par microscopie électronique en transmission, ainsi que par XPS permet d'affirmer qu'en mésophase hexagonale à 88,8 kGy, la réduction des 0,1 M de nos sels métalliques est totale et complète. Cette augmentation de la cinétique de réduction en mésophase peut être expliquée par :

- la présence de 1-pentanol, qui joue à la fois le co-surfactant dans la mésophase et de capteur de radicaux oxydants. Mais il a été également montré que les alcools peuvent induire, dans certaines conditions, une réduction chimique qui s'ajoute à la réduction radiolytique. Par exemple,

l'isopropanol ne réduit pas les complexes métalliques de Pd^{II} ou de Pt^{II} à température ambiante mais permet probablement une réduction du Pt^{II} et Pt^{I} (formé par radiolyse) et du Pd^{II} et Pd^{I} (formé par radiolyse) par l'isopropanol sur les germes induits par radiolyse. Henglein avait observé aussi cette augmentation de la cinétique de réduction du platine en présence d'alcool et avait qualifié cette réduction d'« autocatalytique ». En solution, le rendement calculé à partir de la pente de la droite ($A = f(\text{dose})$) en présence d'isopropanol pour le platine et palladium est $G_{\text{red}} = 0,65 \mu\text{mol.J}^{-1}$ et en absence d'alcool est de $0,32 \mu\text{mol.J}^{-1}$ dans le cas du platine, alors que le rendement maximal attendu en radiolyse est de $0,62 \mu\text{mol.J}^{-1}$.

- La formation de complexes entre le surfactant et le sel métallique, comme dans le cas de l'or et du CTAB ($\text{Au}^{x+}\text{CTA}^+\text{Br}^{(x+1)-}$), qui peut diminuer le potentiel redox nécessaire à la réduction du sel métallique.

- la présence de germes métalliques formés en début d'irradiation sur lesquels quelques atomes non réduits s'agrégent diminue le potentiel redox des ions métalliques, permettant une réduction plus aisée.

- Dans une bien moindre mesure, grâce à la présence de nanodomains contenant du cyclohexane. LaVerne et *al.* ont quantifié le rendement des différentes espèces radiolytiques lors d'une irradiation. (cf. 1.2.3.2.3 - *La radiolyse des hydrocarbures*). Les électrons solvatés et les espèces radicalaires formés à cet endroit peuvent ensuite être transmis en milieu aqueux.

3.1.3.1.2 ÉTAPES DE REDUCTION DES SELS METALLIQUES EN MESOPHASE QUATERNAIRE ET COMPARAISON AVEC LE CAS D'UNE SOLUTION

Par microscopie électronique en transmission, nous avons suivi les étapes de croissance de la nanostructure en mésophase :

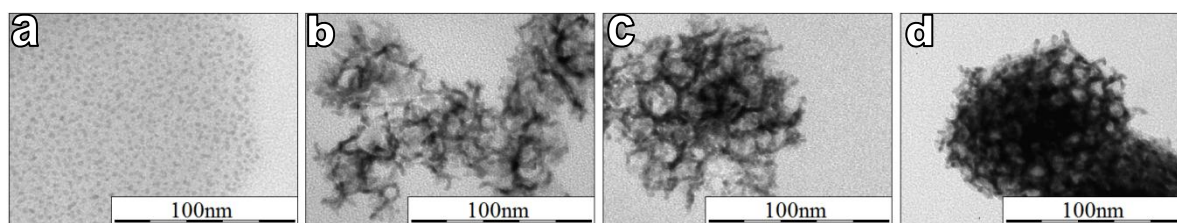


Figure 62 : Images de MET illustrant l'influence de la quantité d'irradiation sur la nanostructure - Exemple de la formation d'une nanostructure poreuse 25%Pd-75%Pt à (a) 5h (9,25 kGy), (b) 12h (22,2 kGy), (c) 24h (44,4 kGy) et (d) 48h d'irradiation gamma (88,8 kGy), (de gauche à droite), débit de dose de 1,85 kGy/h.

La mésophase hexagonale dopée en sels de palladium et de platine est irradiée à différents temps d'irradiation.

A 5 h d'irradiation (cf. *Figure 62 (a)*), la dose reçue par l'échantillon en regard de la quantité de sels métalliques dissouts dans la phase aqueuse, ne permet pas encore de former de nanostructures. Les clusters formés (< 1 nm) ne sont pas visibles en microscopie électronique à 100 keV. Les sels métalliques sont en revanche réduits et diffusent sous le faisceau d'électrons accélérés du MET pour donner des petites nanoparticules. Après 12 h d'irradiation (cf. *Figure 62 (b)*), les prémices d'une nanostructure sont visibles. Les premiers fils partent du cœur et commencent à s'organiser dans des directions privilégiées. La nanostructure n'a pas encore atteint sa taille finale. Les nanostructures observées après 24h d'irradiation (cf. *Figure 62 (c)*) présentent le début d'une porosité ; des cellules complètes sont formées. La structure a sa taille finale mais est moins dense - moins contrastée sur les images de microscopie - qu'à l'état final. Les murs des cellules n'ont pas encore leur épaisseur finale. A 48 h d'irradiation (cf. *Figure 62 (d)*), la réduction des sels métalliques est complète (ce qui sera confirmé par les résultats d'XPS présentés dans la suite cf. *Figure 77*). Les fils d'épaisseur comprise entre 2 et 4 nm sont interconnectés pour former une nanostructure avec une porosité à trois dimensions.

Après le retrait des molécules de surfactant par plusieurs étapes de lavage à l'isopropanol, on obtient des nanostructures métalliques poreuses qui se présentent sous la forme d'une poudre fine et noire, facilement dispersables en milieu aqueux ou alcoolique.

3.1.3.2 ÉTUDE EN MESOPHASE HEXAGONALE

3.1.3.2.1 CONTROLE DU GONFLEMENT DE LA MESOPHASE : AUGMENTATION DE LA QUANTITE D'HUILE POUR UNE MEME QUANTITE D'EAU

Dans des travaux précédentes^{123, 124, 276}, le LCP en collaboration avec le L2C a mis en évidence le rôle de matrice de confinement de la mésophase hexagonale sur la structure métallique. De nombreuses morphologies de nano-objets ont pu être synthétisées (cf. *Figure 59*) en utilisant des auto-assemblages de différents surfactants à travers diverses techniques de réduction et à différentes vitesses de réduction. Les nanoballes sont particulièrement attractives du fait de leur grande surface spécifique et de leur porosité 3-dimensionnelle, mais jusqu'à présent, les paramètres de ces nanoballes poreuses n'avaient pas été modulées. Or la modulation fine de la taille des pores et/ou de la taille des murs peut avoir des conséquences importantes sur les propriétés catalytiques, électrocatalytiques et mécaniques des nanostructures. Il est donc de toute première importance de réussir à élaborer une voie par laquelle les différents paramètres des nanostructures métalliques peuvent être contrôlés.

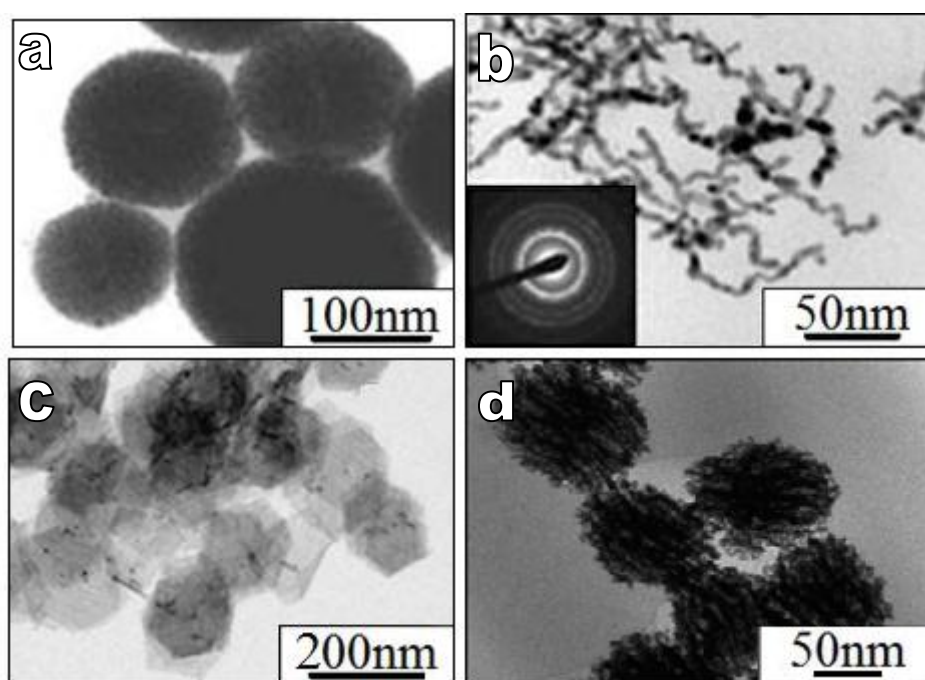


Figure 63 : Images de microscopie électronique en transmission présentant les travaux antérieurs du laboratoire sur la synthèse de nanostructures métalliques mises en forme dans des auto-assemblages de surfactant. a) oursins de palladium¹¹⁸, b) nanofils de palladium⁵² c) nanofeuillets hexagonaux de palladium²⁷² d) nanoballes de platine¹²⁴ à partir de précurseurs métalliques réduits par radiolyse.

Dans le souci de répondre à cette problématique capitale, nous avons employé des mésophases hexagonales quaternaires gonflées avec différents ratios O/W (« oil on water ») pour tenter d'imprimer la matière métallique avec des caractéristiques de porosité. Dans une moindre mesure nous avons également travaillé à l'obtention de murs d'épaisseur déterminée.

Les échantillons sont irradiés à un débit de dose faible, pour une réduction lente. Les électrons solvatés et les radicaux réducteurs, produits de la radiolyse de l'eau, induisent une réduction homogène dans la phase aqueuse confinée. Le pentanol, utilisé comme co-surfactant, contribue à la réduction du Pd^{II} et du Pt^{II} sur les germes métalliques induits par radiolyse. Comparativement à une réduction chimique qui se développe le long d'un front de diffusion, la radiolyse présente l'avantage d'induire une réduction homogène dans l'ensemble du volume. Comme nous l'avons vu précédemment, les mésophases dopées en sels métalliques et irradiées conservent leur symétrie hexagonale et jouent le rôle de nanoréacteur.

Les nanostructures formées sont extraites de la mésophase très simplement par centrifugation, suivie de plusieurs cycles de lavage à l'isopropanol. Ces lavages permettent de séparer en grande partie les molécules de surfactants des nanostructures métalliques, sans toutefois parvenir à les

éliminer totalement. En effet, plusieurs techniques de caractérisation, détaillées par la suite, montrent la présence d'une quantité de surfactant rémanente.

Nous avons synthétisé différentes nanostructures bimétalliques Pd-Pt (rapport Pd /Pt = 1) dans des mésophases avec un rapport O/W compris entre 1,5 et 6,7. Les images de SEM et microscopie électronique en transmission révèlent que les nanostructures formées sont des nanoballes poreuses de tailles relativement homogènes dans un échantillon (cf. *Figure 64* et *Figure 65*).

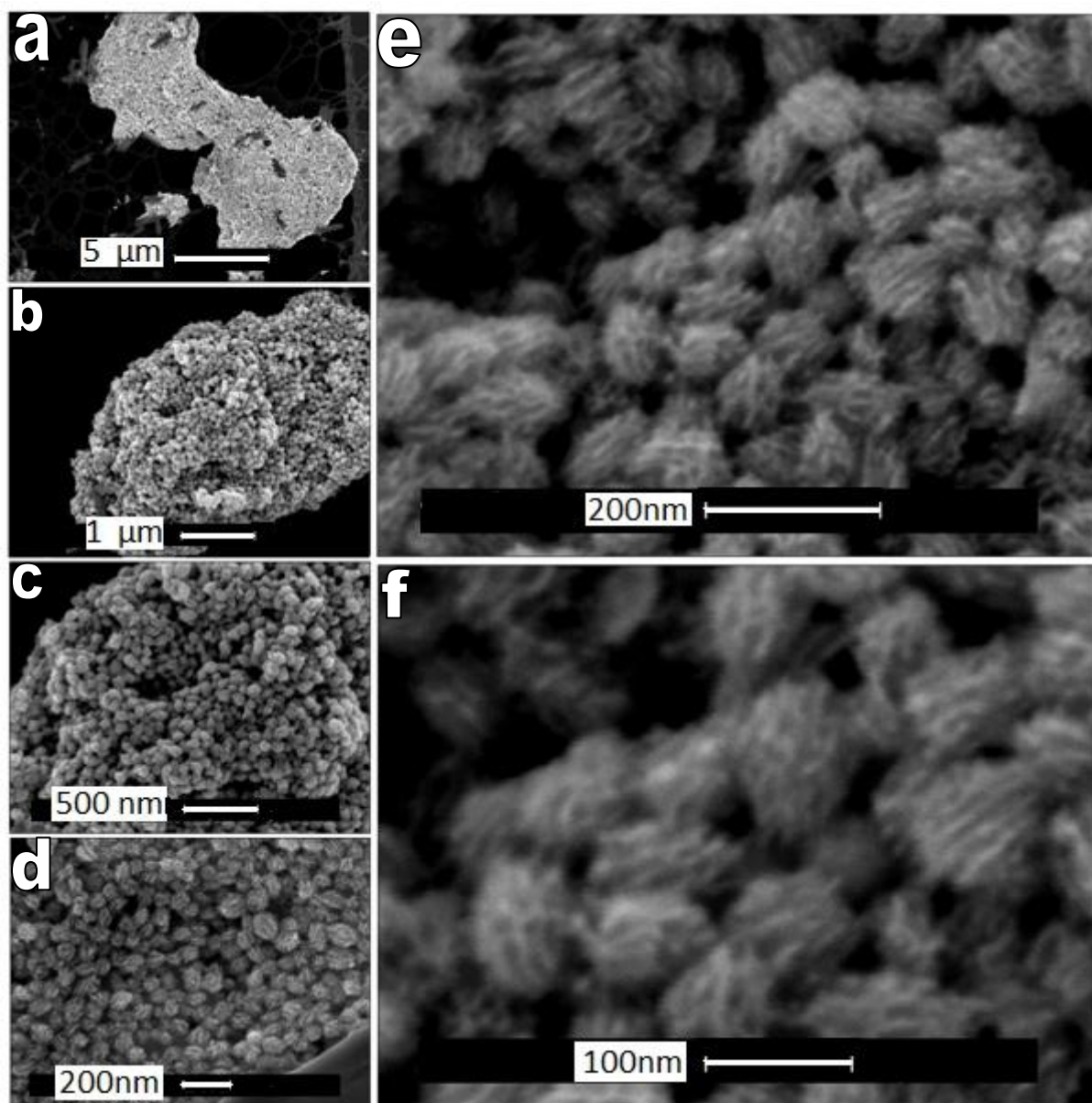


Figure 64 : Images de nanoballes de Pt-Pd synthétisées par radiolyse (dose = 48,8 kGy) d'une mésophase à base de CTAB (rapport Pt : Pd = 1) obtenues par SEM à différents grossissements pour un ratio O/W = 1,5, montrant l'excellente monodispersité des échantillons.

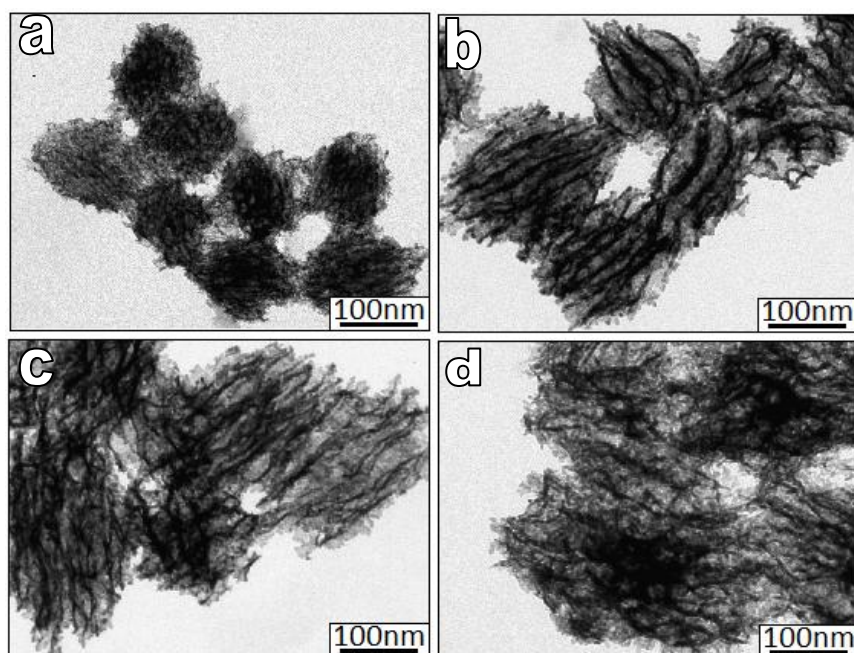


Figure 65 : Images de Microscopie électronique en transmission (MET) d'assemblées de nanoballes Pd-Pt (1:1) à la même échelle, avec des tailles de pores croissants, correspondant à des mésophases de rapport O/W augmentant de a) 1,5, b) 2,5, c) 3,75 à d) 5,5 et synthétisées avec une concentration en sels métalliques de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, dose $92,5 \text{ kGy}$ à un débit de dose de $1,85 \text{ kGy.h}^{-1}$, désaéré sous N_2

Ces nanostructures poreuses sont constituées de nanofils parallèles ou interconnectés, formant un réseau tridimensionnel. Suivant l'orientation de la nanoballe par rapport au faisceau d'électron, on observe soit des nanofils parallèles (cf. Figure 65), soit des cellules hexagonales formées par des nanofils interconnectés. (Cf. Figure 66). Le diamètre typique d'un nanofil est de 2,5 nm, en bon accord avec l'épaisseur d'eau entre les tubes hexagonaux des mésophases hexagonales, mesuré et rapporté dans l'étude des mésophases, dans la partie précédente (entre 1,3 et 2,8 nm).

La Figure 66 présente des images de microscopie électronique en transmission de nanoballes uniques, réalisées dans des mésophases hexagonales de différents ratios O/W. L'orientation des pores hexagonaux de ces nanoballes est parallèle au faisceau d'électron, permettant d'apprécier l'augmentation de la taille des pores.

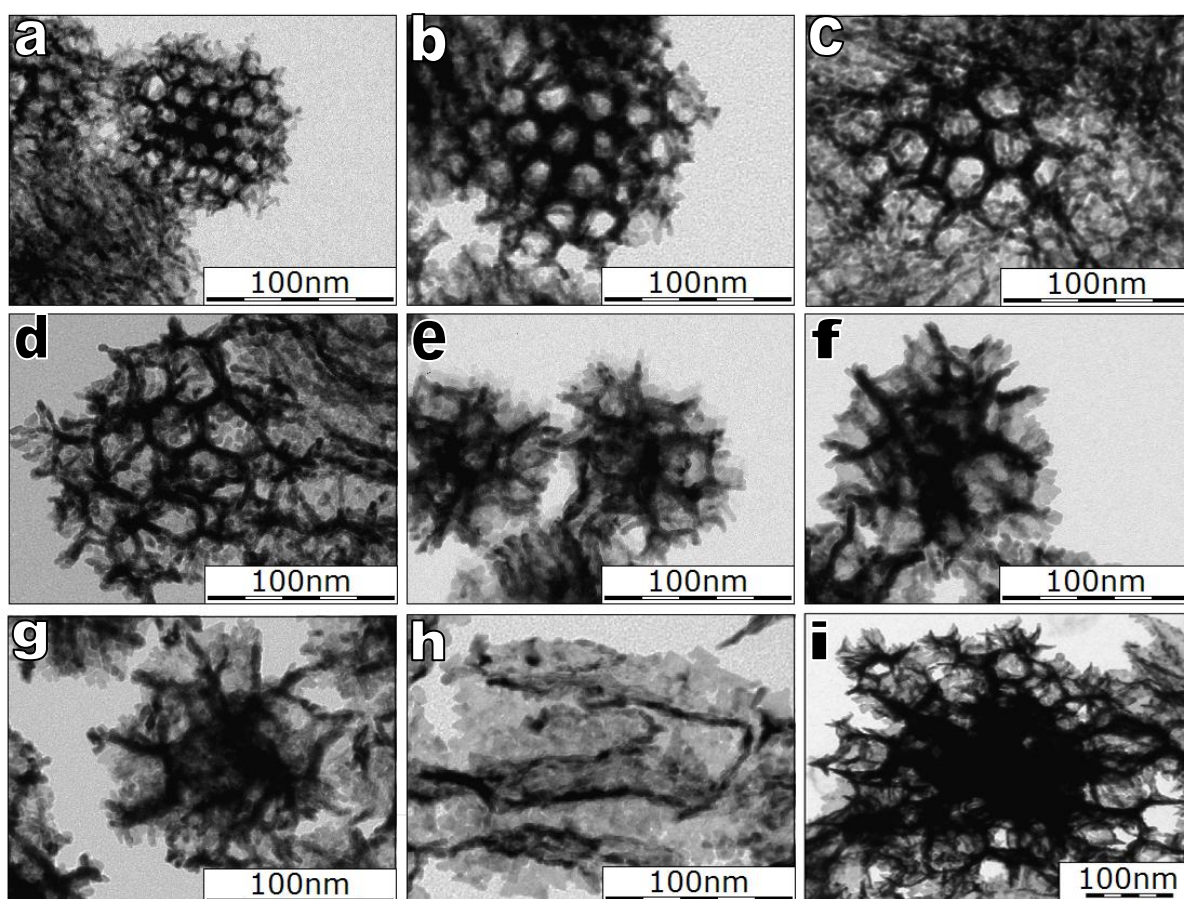


Figure 66 : Nanostructures métalliques Pd-Pt (1:1) formées en mésophases hexagonales avec le CTAB avec un rapport O/W croissant après 48h (88,8 kGy) d'irradiation gamma, débit de dose $1,85 \text{ kGy.h}^{-1}$. Le O/W est égal à a) 1,5 b) 2,0 c) 2,47 d) 3,24 e) 3,73 f) 4,47 g) 4,87 h) 5,51 i) 6,09.

Les irradiations réalisées sur les mésophases hexagonales dopées avec des rapports O/W croissants et donc avec des diamètres de tubes qui augmentent régulièrement, induisent la formation de nanostructures métalliques poreuses de structures similaires avec des pores qui s'élargissent progressivement.

Le point le plus important à retenir dans la Figure 66 est que le diamètre du tube de la mésophase hexagonale est corrélé directement au diamètre des pores de la nanostructure métallique. En effet, pour une mésophase hexagonale O/W=1,5 avec un diamètre de tube de 13,2 nm, la nanostructure a un diamètre moyen de pore de 12,4 nm, jusqu'à O/W=6,09 avec un diamètre de tube de 57,8 nm, la nanostructure a un diamètre moyen de pore de 52,4 nm. Ces valeurs, ainsi que les valeurs intermédiaires sont parfaitement en accord entre elles, laissant à penser que le contrôle du diamètre des pores est effectivement réalisable à travers la voie du confinement par des mésophases hexagonales gonflées.

Cependant, la microscopie électronique en transmission repose par définition sur l'étude d'une faible proportion de nanostructures. Il est donc nécessaire de réaliser des mesures indépendantes, moyennées sur un grand nombre de nanostructures. Cette étude a été réalisée en utilisant le SAXS et le WAXS. Étant donné la gamme de vecteurs d'onde, q , accessible par ces techniques (entre 0,2 et 20 nm^{-1}), des caractéristiques des nanoballes ont pu être étudiées.

Dans la Figure 67, la superposition des courbes de diffusion des rayons X à petits et grands angles sur un échantillon de poudre de nanoballes, synthétisées en mésophase puis extraites par plusieurs cycles de lavage à l'isopropanol et de centrifugation, est présentée.

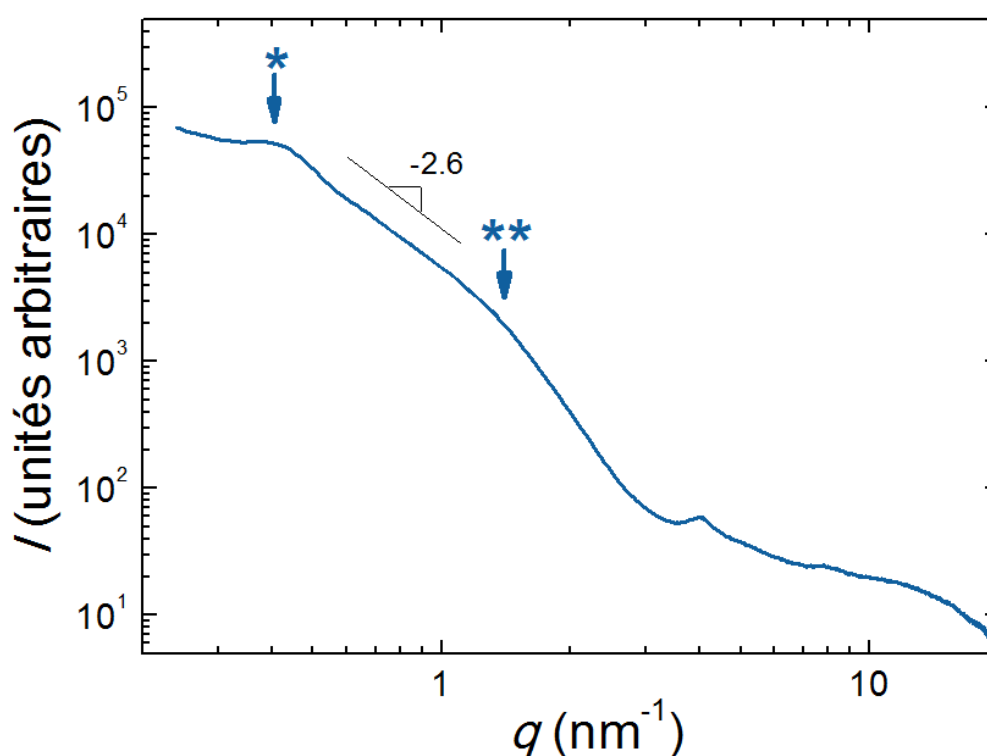


Figure 67 : Superposition des courbes de SAXS (de 0,1 nm^{-1} à 3 nm^{-1}) et WAXS (de 1,5 nm^{-1} à 11 nm^{-1}) pour la poudre de nanoballes de Pt-Pd (1 :1) extraites de mésophases de O/W = 1,5.

Les courbes de SAXS et de WAXS se superposent parfaitement, permettant d'obtenir plusieurs types d'informations, par la position des pics et la pente des portions de droites. Le spectre de l'intensité diffusée est caractérisé par la présence d'un pic q^* aux petits vecteurs d'onde, suivie par une diminution de la loi de puissance de $I=f(q)$, puis d'un autre pic q^{**} jusqu'à une fin quasi-monotone aux grands angles. Le pic à q^* vers 0,45 nm^{-1} , indique une taille caractéristique $2\pi/q^*$ de 15,6 nm, identifiée comme la taille des pores à l'intérieur d'une nanoballe. La diminution de l'exposant de la loi de puissance, entre -2 et -3, reflète la structure interne complexe des nanoballes. Le passage de ce régime à un autre régime s'opère à un vecteur d'onde $q^{**} \cong 1,4 \text{ nm}^{-1}$, qui correspond à des tailles

caractéristiques de $2\pi/q^{**} \cong 4,5$ nm, de l'ordre de l'épaisseur des nanofils métalliques des nanoballes poreuses, bien que légèrement supérieur.

Les nanoballes, synthétisées en mésophases avec différents ratios O/W (de 1,5 à 3,75) puis extraites, ont été passées en SAXS entre deux feuilles de kapton, transparentes aux RX (cf. Figure 68).

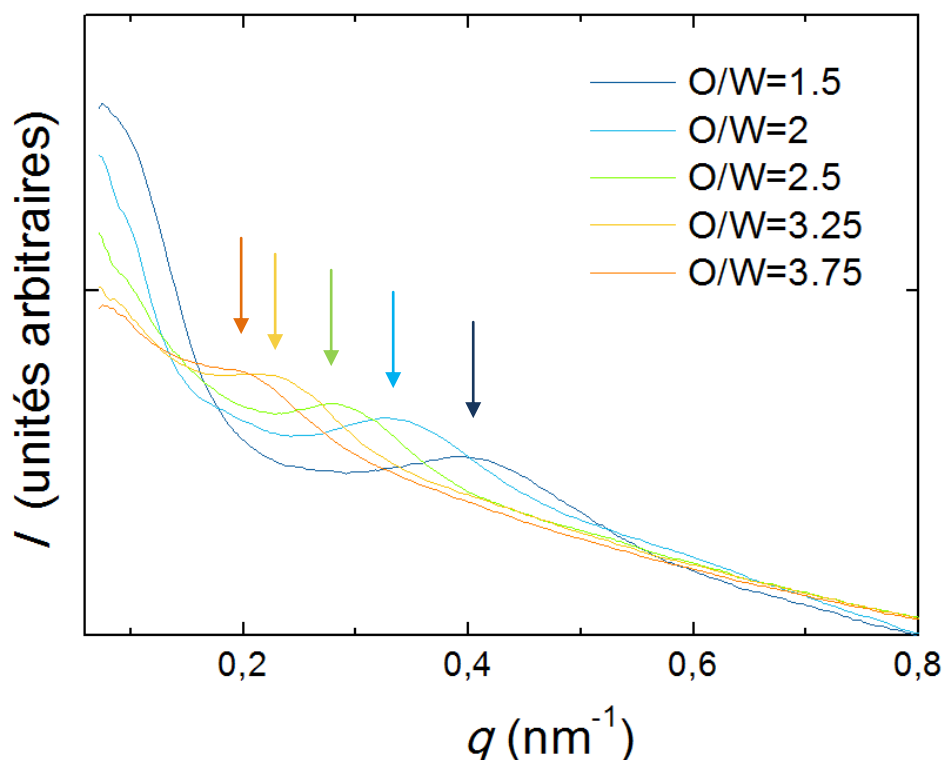


Figure 68 : Signaux SAXS enregistrés sur les poudres de nanoballes de Pt-Pd (1 :1) extraites de mésophases de différents O/W, en bleu foncé O/W = 1,5, en cyan O/W = 2, en vert O/W = 2,5, en jaune O/W = 3,25, en orange O/W = 3,75.

La position du pic q^* , se décale vers les petits q à mesure que le gonflement de la mésophase originale augmente. La position de ce pic permet de remonter à des valeurs de tailles de pores en excellent accord avec les images de microscopie électronique en transmission (cf. Figure 66).

La présence de surfactants peut être un problème sérieux pour la mesure de la surface spécifique, cependant, un grand nombre de nanoparticules stabilisées par des surfactants présentent une très grande activité catalytique, notamment dans les couplages croisés de Suzuki.²⁷⁷

L'ensemble des données expérimentales permettant de comparer les tailles de tubes de la mésophase hexagonale et le diamètre des pores obtenus par différentes techniques est reportée sur la

Figure 69.

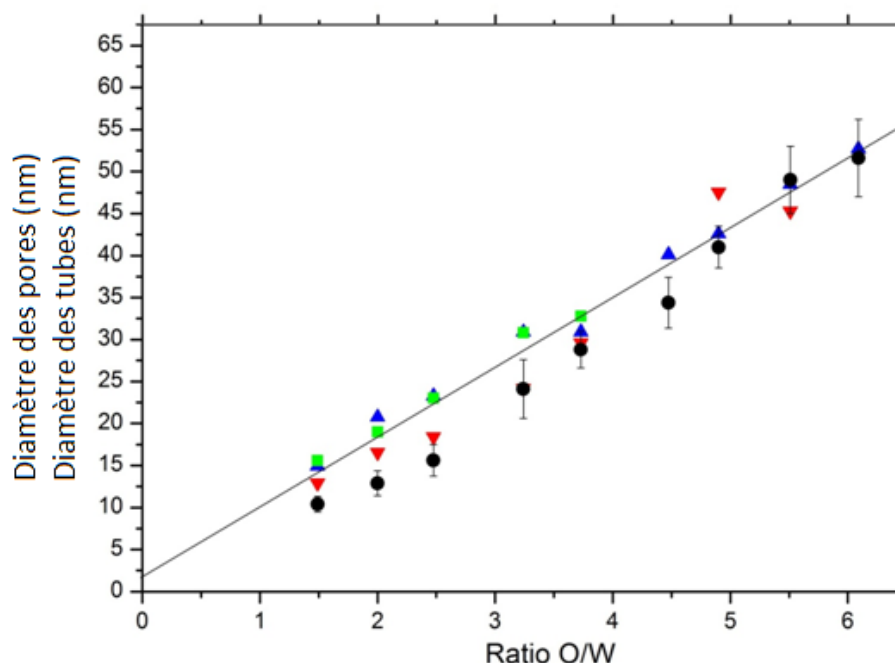


Figure 69 : Diamètre des tubes des mésophases hexagonales et diamètre des pores des nanoballes (0,1M de sels métalliques avec Pd-Pt (1 :1)) en fonction du gonflement de la mésophase déterminé par le ratio (O/W). Le diamètre des tubes de la mésophase est mesuré par SAXS, avant (en bleu) et après irradiation (en rouge), le diamètre des pores est mesuré par microscopie en noir et en SAXS/WAXS en vert.

L'ensemble des points expérimentaux, pour une même valeur de gonflement de la mésophase, sont rassemblés autour d'une valeur médiane prouvant que la taille des pores des nanostructures est entièrement dépendante des caractéristiques de la mésophase employée, montrant du même coup l'efficacité de la méthode de «templating» ou de moule.

Des expériences d'adsorption d'azote par la méthode de BET ont été réalisées en collaboration avec Dr. Fabrice Audonnet, de l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand. La réalisation des mesures de BET a été compliquée par la difficulté à extraire la totalité des molécules de surfactant des nanostructures. La majorité des molécules de surfactants sont enlevées par des lavages successifs dans différents solvants, mais une minorité reste adsorbée à la surface. Dans la suite des expériences, nous envisageons de nettoyer la surface par un traitement à l'ozone ou au plasma afin de s'affranchir de toute pollution.

La détermination des surfaces spécifiques de poudres de nanostructures de différentes porosités conduit à l'obtention d'un graphique, présenté Figure 70. La surface spécifique augmente progressivement jusqu'à atteindre un maximum pour un O/W de 3,75 avant de décroître linéairement.

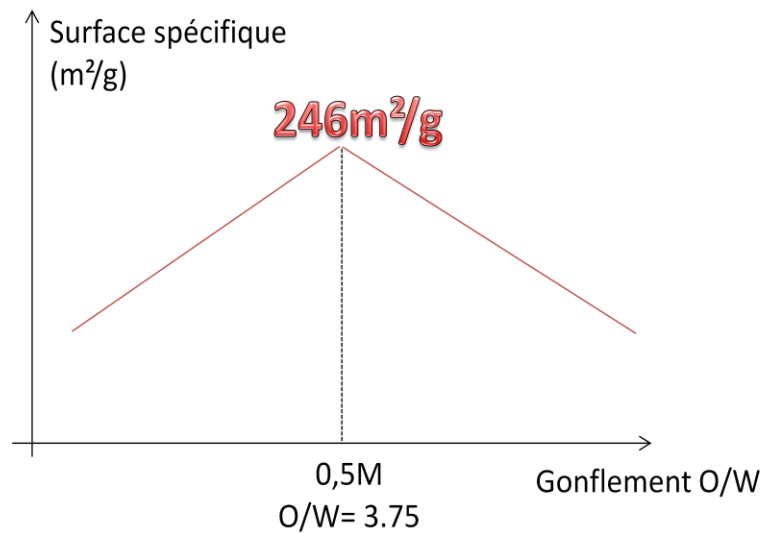


Figure 70 : Représentation schématique des résultats préliminaires obtenus en BET

En effet, pour obtenir la surface spécifique la plus importante possible, il faut faire un compromis entre le nombre de pores créés et la surface spécifique que chacun des pores apporte à la structure. La surface spécifique maximum obtenue est de $246 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour nos structures avec une porosité tridimensionnelle. Cette valeur est bien supérieure aux précédents résultats obtenus par l'équipe d'Attard *et al.* pour des nanostructures métalliques avec une porosité monodimensionnelle présentant une surface spécifique comprise entre 25 et $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Les images de microscopie haute résolution en transmission (HR-TEM) révèlent la structure détaillée des nanoballes. La Figure 71 (a) montre plusieurs cellules hexagonales délimitées par des nanofils polycristallins (Cf. Figure 71 (b)).

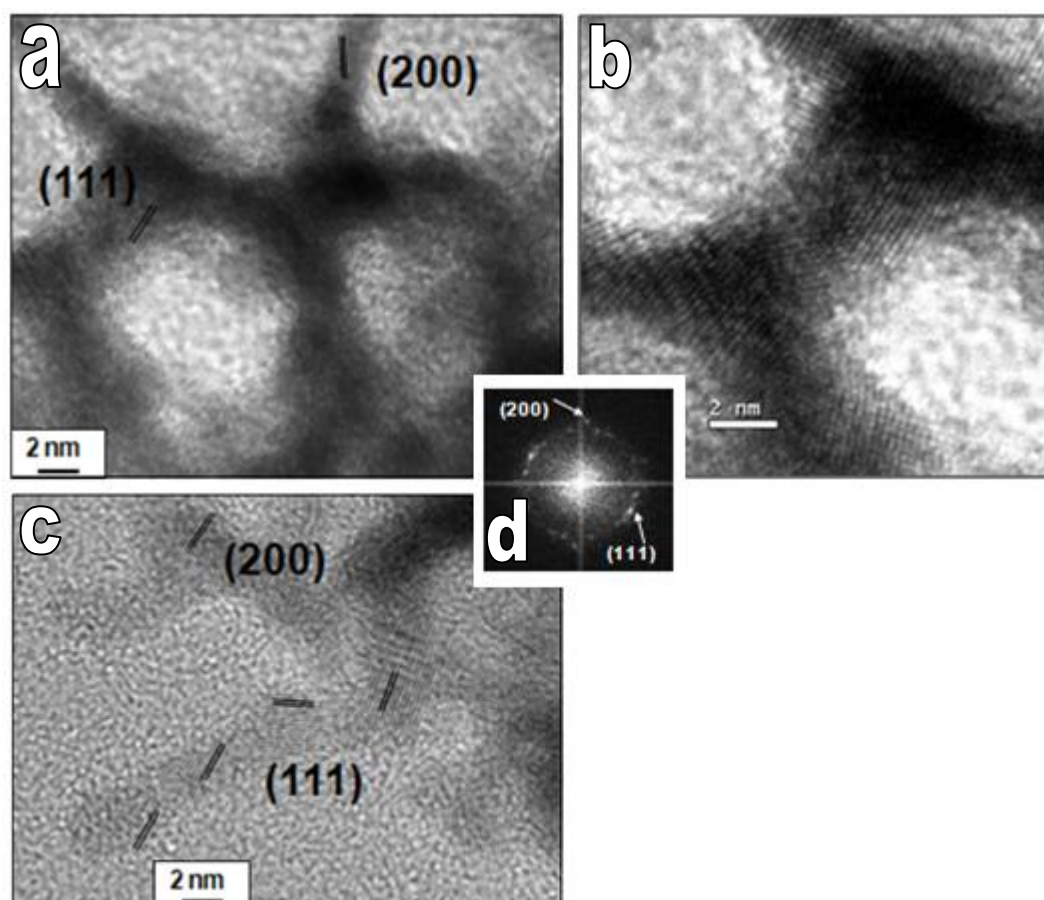


Figure 71 : Clichés de nanoballes en Microscopie Haute Résolution a) cellules hexagonales b) zoom sur les nanofils formants les cellules hexagonales, c) nanofils polycristallins à l'extérieur de la nanoballe.

Nanoballes obtenues en irradiant une mésophase 50% Pd-50% Pt, ratio O/W = 1,5 avec une concentration en sels métalliques de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans la phase aqueuse, dégazée au N_2 et irradiée au ^{60}Co pendant 50 h avec un débit de dose de $1,85 \text{ kGy.h}^{-1}$.

La transformée de Fourier (FFT) correspondante, en Figure 71 (d), indique deux distances réciproques $d_1 = 0,226 \text{ nm}$ et $d_2 = 0,196 \text{ nm}$ correspondant aux plans cristallins (111) et (200) de la structure platine-palladium. La haute résolution réalisée sur les nanofils périphériques, permettant de s'affranchir de la superposition de fils, cf. Figure 71 (c), révèle qu'ils sont composés de nanodomains cristallins présentant encore les mêmes plans cristallins (111) et (200). La présence de plan de macle et de défauts d'empilement a également été observée lors des observations en microscopie.

Une modification de la taille des particules est cependant obtenue, de façon concomitante, avec l'augmentation du ratio O/W. Ainsi, d'une taille de particule moyenne de 130 nm pour O/W=1,5, il est possible d'augmenter la taille des nanostructures jusqu'à 270 nm pour O/W=6 (cf. Figure 72).

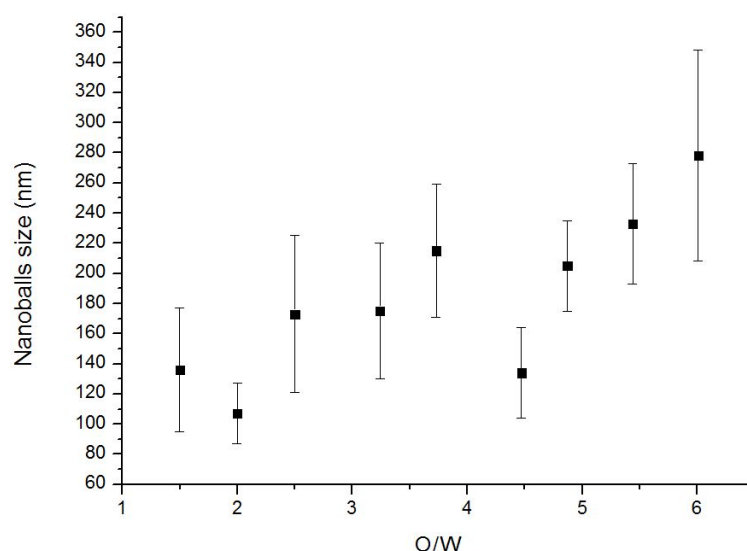


Figure 72 : Tailles moyennes des nanoballes Pd-Pt (1:1) mesurées sur les images de microscopie électronique en transmission en fonction du ratio de gonflement O/W.

Influence de la concentration en sel :

Nos études nous ont poussé à déterminer la quantité de sels métalliques minimum nécessaire à la synthèse d'une structure poreuse. Nous avons synthétisé différentes mésophases, toutes hexagonales, contenant différentes concentrations en sels métalliques dans la phase aqueuse. Il apparaît qu'une concentration minimale de 0,1 M est nécessaire pour l'obtention de ces nanostructures. En deçà de cette valeur limite, les structures ne sont que des ébauches de nanoballes, constituées de quelques nanofils ou semblent constituées de fines feuilles plissées (cf. Figure 73 à 0,05 M (a) et à 0,01 M (b)).

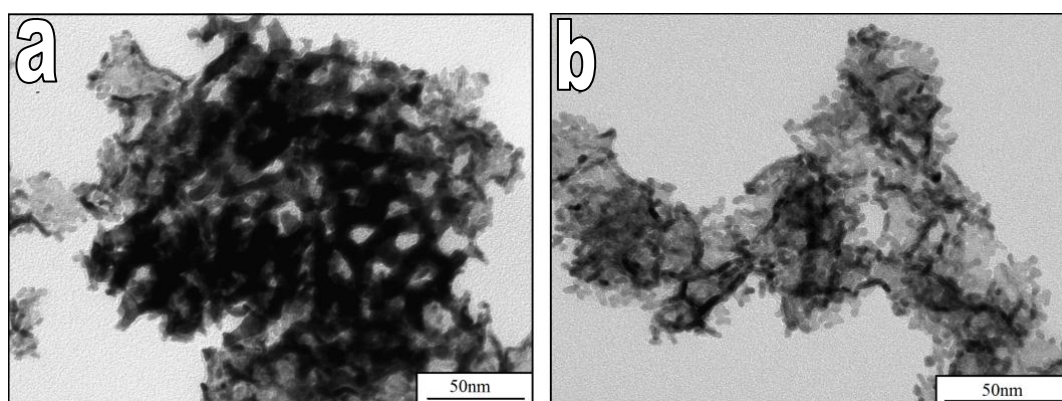


Figure 73 : Clichés de microscopie électronique en transmission illustrant l'influence de la concentration en sels métalliques sur la morphologie des nanostructures obtenues en mésophases dopées avec différentes concentrations en sels métalliques 0,05 M and b) 0,01 M avec un rapport (1 :1) de Pd/Pt en phase aqueuse et un ratio O/W = 1,5, désaération au diazote, irradiation 50 h avec un débit de dose de $1,85 \text{ kGy.h}^{-1}$.

En revanche aucune limite supérieure n'a pu être déterminée, au moins jusqu'à l'ajout de 0,5 M de sels métalliques dans la phase aqueuse. Cet ajout engendre, bien entendu, une modification de la force ionique par rapport au cas où le complément serait apporté par du NaCl, mais reste cependant assez modérée pour ne pas déstabiliser la mésophase hexagonale et autorise donc la réduction des sels métalliques pour former des nanostructures.

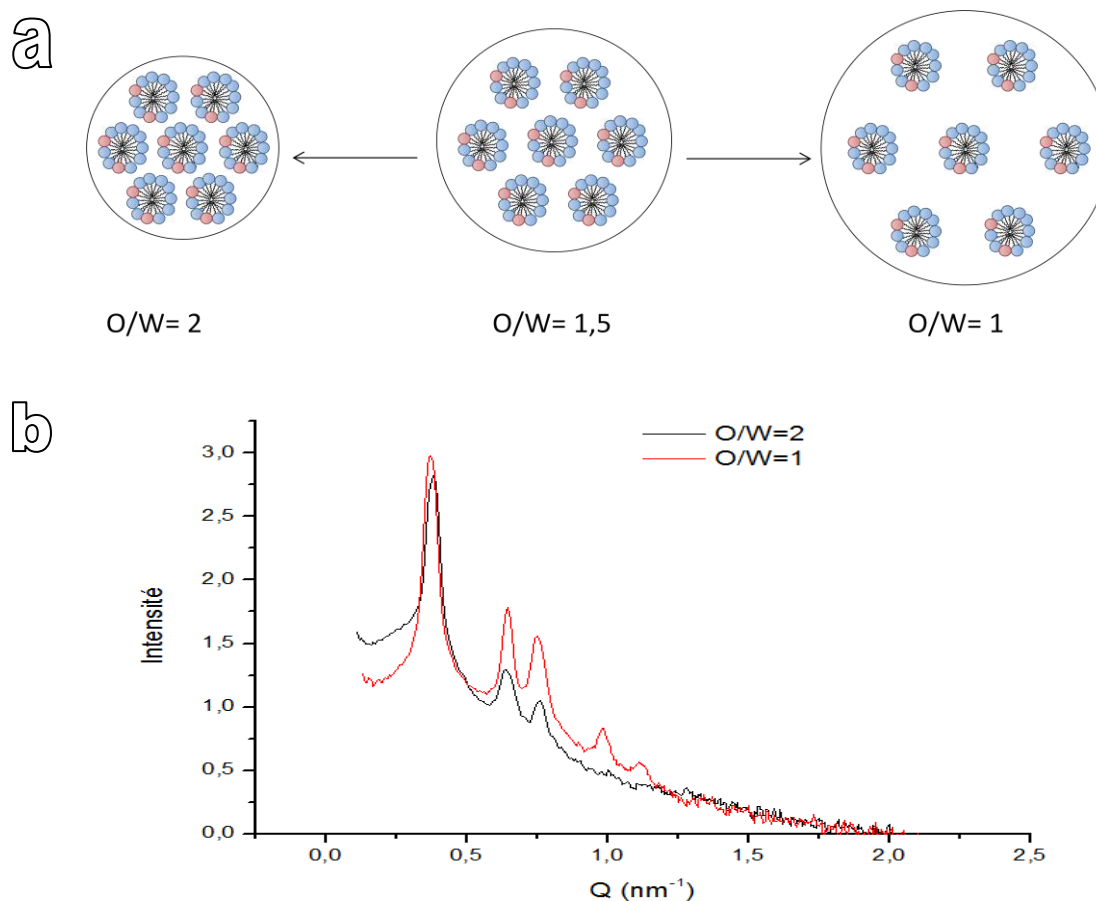
Cette augmentation de la concentration des sels métalliques pourrait engendrer plusieurs effets : soit une augmentation de la taille globale des structures, soit la formation de nanostructures avec une porosité monodimensionnelle, comme dans le cas des silices, où tout l'espace aqueux prend en masse. Le dernier effet possible est la formation d'un plus grand nombre de nanoparticules, avec une taille moyenne identique quelle que soit la concentration en sel métalliques. Il apparaît que c'est cette dernière occurrence qui se réalise dans notre système.

Taille des murs

Le fait de pouvoir jouer avec l'épaisseur des murs peut avoir un impact important pour les futures applications. Pour les applications catalytiques, la quantité de métal doit être minimisée pour diminuer le coût du catalyseur. D'autre part, il a été montré, tant expérimentalement que théoriquement que plus la taille des nanostructures diminue, plus la température de fusion diminue.

Les nanostructures présentées dans les paragraphes précédents ont un point de fusion assez bas, comparativement au métal macroscopique, dû à la finesse des nanofils les constituant. Ce point de fusion peut être déterminé par des expériences de microscopie électronique en transmission avec une platine chauffante (en collaboration avec l'IPICYT). Le point de fusion, relativement bas (<400°C), représente un problème pour la caractérisation de la porosité des nanostructures, où il est nécessaire de chauffer sous vide la structure afin de désorber l'ensemble des molécules à sa surface. Une température trop élevée conduit à l'effondrement de la structure. Le fait de pouvoir contrôler l'épaisseur des murs en contrôlant la quantité d'eau introduite dans le mélange serait un moyen d'augmenter le point de fusion de la structure.

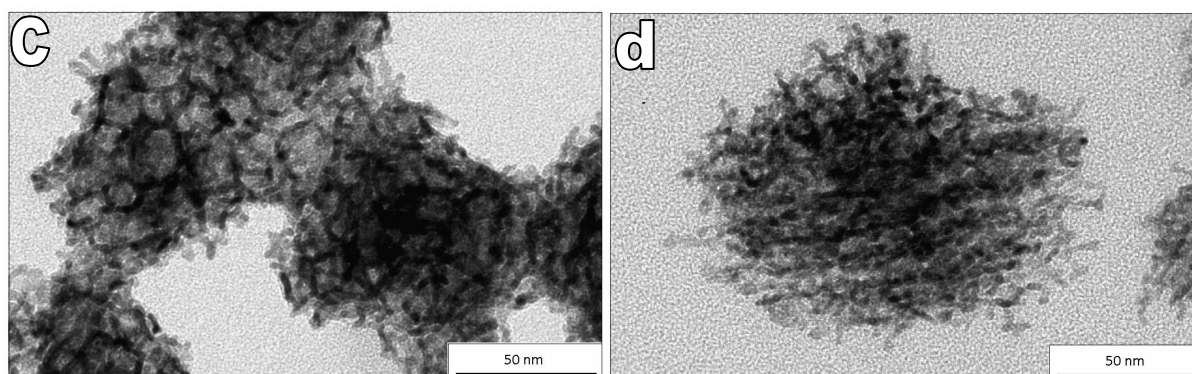
Dans la *Figure 74*, sont présentées des structures platine/palladium avec des tailles de murs différentes, de 3,3 à 2,1 nm correspondant respectivement à un O/W de 1 et de 2 respectivement contre 1,5 précédemment. Ces nanoballes ont été réalisées dans des mésophases, dont les spectres SAXS permettent d'affirmer qu'elles sont hexagonales.



Épaisseur du mur d'après SAXS

O/W=2 : 2,6 nm

O/W=1 : 4,6 nm



Épaisseur du mur d'après microscopie

O/W=2 : 2,1 nm

O/W=1 : 3,3 nm

Figure 74 : a) représentation schématique du gonflement de la modification de l'épaisseur des murs en fonction du O/W b) Spectres SAXS des mésophases avec un O/W= 1 ou 2, avec l'épaisseur du mur déterminée de ces spectres ainsi que les images de microscopie électronique en transmission de nanostructures formées avec des rapports O/W différents pour une même proportion de solvant apolaire c) O/W= 1, d) O/W= 2

L'effet template de la mésophase est utilisé cette fois afin d'améliorer les propriétés mécaniques et thermiques de la nanostructure. L'effet de la modification est flagrante sur les résultats obtenus en mésophases mais restent plus mesurés en ce qui concerne la nanostructure métallique.

3.1.3.2.2 CONTROLE DE LA COMPOSITION DES STRUCTURES BIMETALLIQUES

En plus de la morphologie, l'arrangement atomique (ou composition, c'est-à-dire la distribution des différentes espèces chimiques dans une structure donnée) joue un rôle primordial pour les propriétés d'une particule multimétallique. Par exemple, les particules Ag-Au ont une réponse optique différente suivant qu'elles sont organisées en cœur-coquille ou en alliage aléatoire. La répartition des atomes est également essentielle en catalyse, où le processus est dominé par les réactions localisées en périphérie de la surface.⁴²

Plusieurs répartitions atomiques ont été déjà répertoriées dans la littérature, des alliages aléatoires aux particules cœurs-coquille, voir avec des empilements de différentes coquilles en passant par les ségrégations de type Janus. (Cf. *Figure 10*).

Nous avons réalisé plusieurs échantillons de nanoballes, strictement dans les mêmes conditions (pour $O/W = 1,5$), à l'exception de la composition initiale en sels métalliques de la phase aqueuse. Les structures monométalliques de platine et de palladium ont été reproduites,^{123, 124} et les compositions intermédiaires Pd/Pt (1 :3), (1 :1) et (3 :1) ont été réalisées.

Pour étudier la structure fine de ces nano-objets, nous avons fait appel à de nombreuses techniques de caractérisation décrites dans le

Chapitre II. Partie expérimentale.

Les images de microscopie électronique en transmission présentées dans la *Figure 75* mettent en évidence la formation de structures similaires, avec un diamètre de pore identique de 16 nm pour les trois compositions bimétalliques. Cette taille de pore est cohérente avec la valeur attendue pour une mésophase dopée avec un $O/W=1,5$, légèrement plus importante en raison de la place occupée par les têtes polaires du surfactants dans la phase polaire.

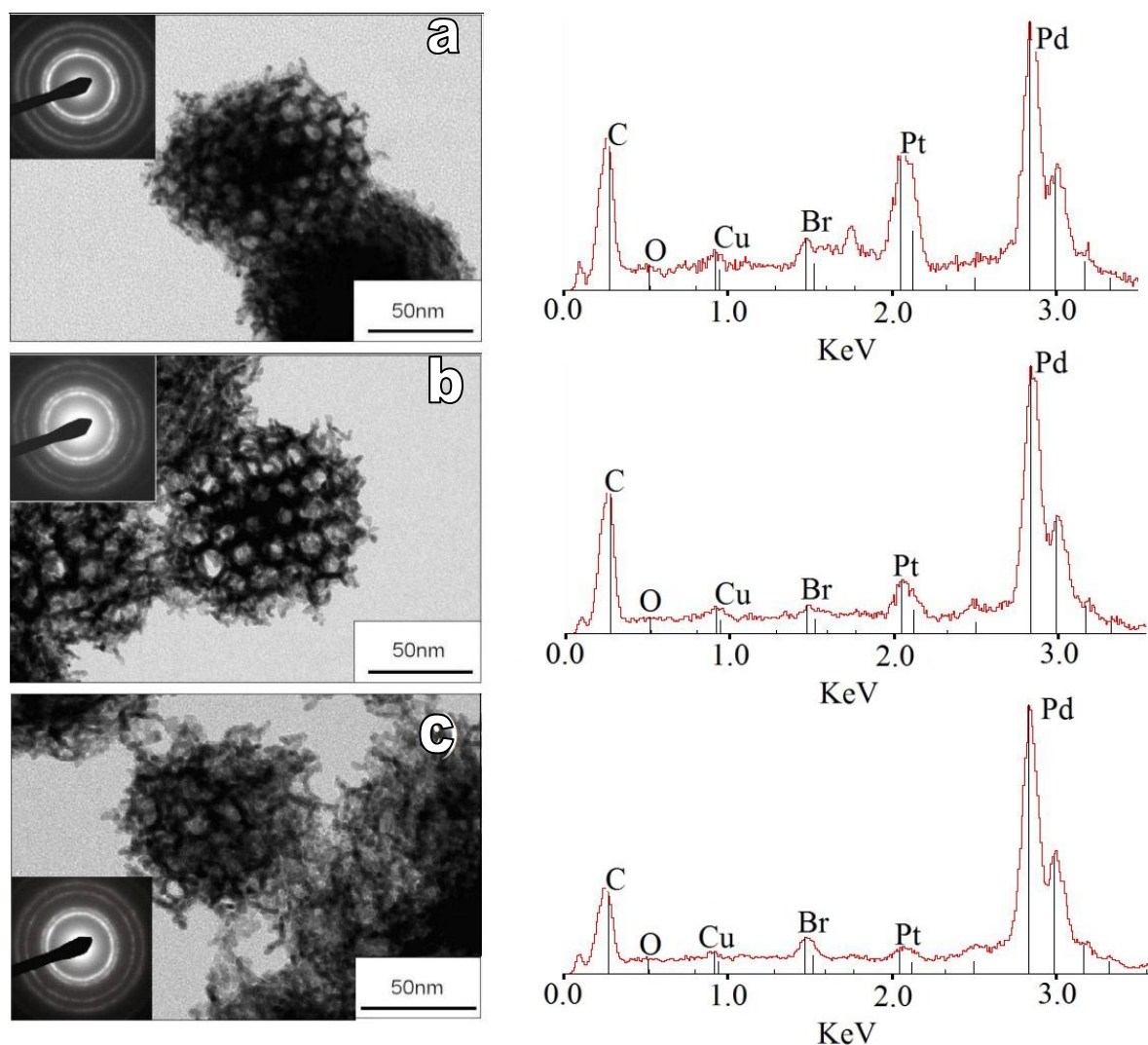


Figure 75 : Images HR-TEM 200 keV de nanostructures métalliques synthétisées en mésophase hexagonale de CTAB avec $O/W = 1,5$ présentant une variation de la composition en platine et palladium – Rapport des sels métalliques Pd/Pt dans la phase aqueuse a) (1 :3), b) (1 :1) et c) (3 :1), obtenues après 48 heures d'irradiation gamma (88,8 kGy), débit de dose $1,85 \text{ kGy.h}^{-1}$, en encart, les diagrammes de SAED et spectre d'EDS réalisés sur une nanoballe unique.

Les diagrammes obtenus par SAED (*Selected Area Electron Diffraction*) présentés en encart sur les images de microscopie de la Figure 75, réalisés sur une nanoballe unique, confirment la structure cubique face centrée des structures Pd-Pt avec quatre principaux anneaux de diffraction caractéristiques des plans (111), (200), (220) et (311). Cependant ces mesures ne sont pas assez précises pour détecter une modulation de la distance entre les plans en fonction de la composition des structures, car les paramètres du palladium et du platine sont très proches.

L'analyse EDS (*Energy dispersive Spectroscopy*), confirme la présence du palladium et du platine dans une même nanostructure. La position des pics, attribuée aux deux métaux respectivement : à 2,838 keV correspondant à la bande L du palladium et 2,050 keV pour la bande M du platine. L'intensité

des pics d'énergie, montrent une évolution sensible avec l'évolution de la composition. Les spectres sont normalisés sur les spectres du palladium. Cette expérience ne permet pas de remonter à la composition quantitative des nanostructures car le détecteur nécessite alors un étalonnage avec un alliage de composition connue des deux métaux. Dans tous les échantillons, un pic d'énergie apparaît, correspondant au signal du brome, indiquant sa présence en dépit des nombreux lavages successifs.

L'état de la surface, les atomes présents, leur état d'oxydation, les contre-ions associés sont déterminés par des analyses XPS (spectres expérimentaux *Figure 76*, *Figure 77* et Fit des spectres *Figure 78*). Les caractérisations par XPS ont été réalisées sur des nanoballes de différentes compositions. La *Figure 76* présente les spectres XPS enregistrés sur les trois échantillons de compositions différentes, avec des rapports Pd/Pt de 1 :3, 1 :1 et 3 :1. Ces trois spectres contiennent des pics d'énergie caractéristiques du palladium et du platine, mais également du brome, et d'azote provenant du surfactant.

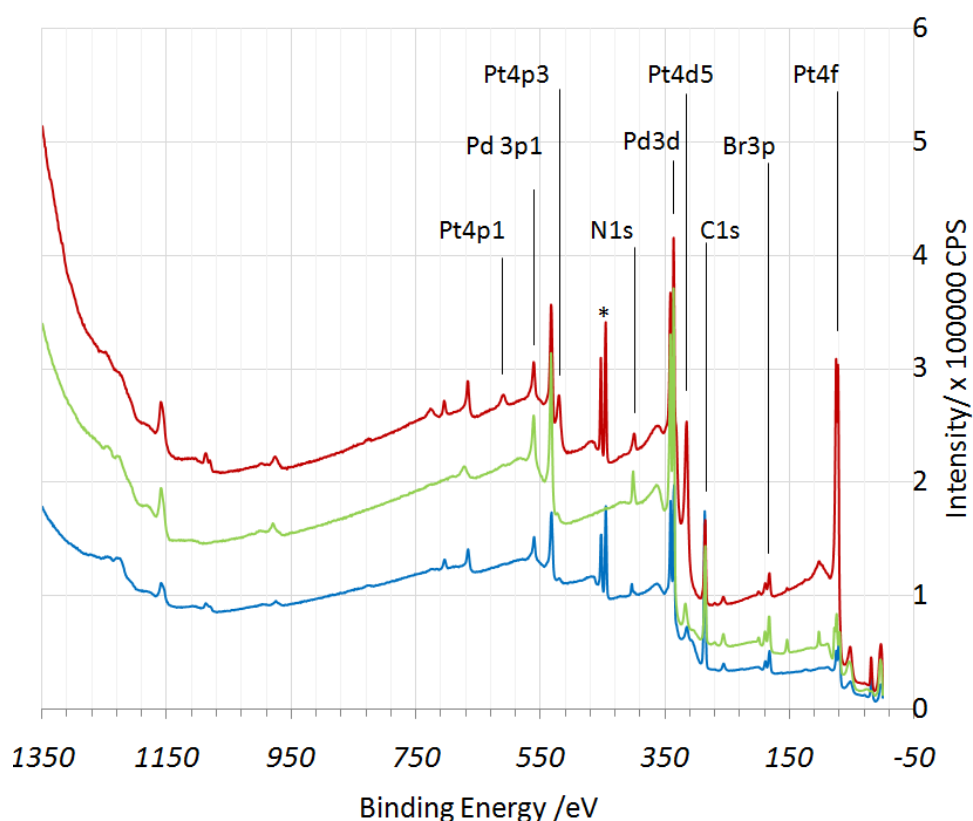


Figure 76 : Superposition des spectres XPS obtenus pour les trois échantillons bimétalliques avec le rapport Pd/Pt égal à a) 1 :3 en rouge, b) 1 :1 en bleu, c) 3 :1 en vert.

La détermination de l'état de surface s'effectue sur les spectres haute-résolution présentés dans la *Figure 77*, réalisés au seuil du palladium 3d et du platine 4f.

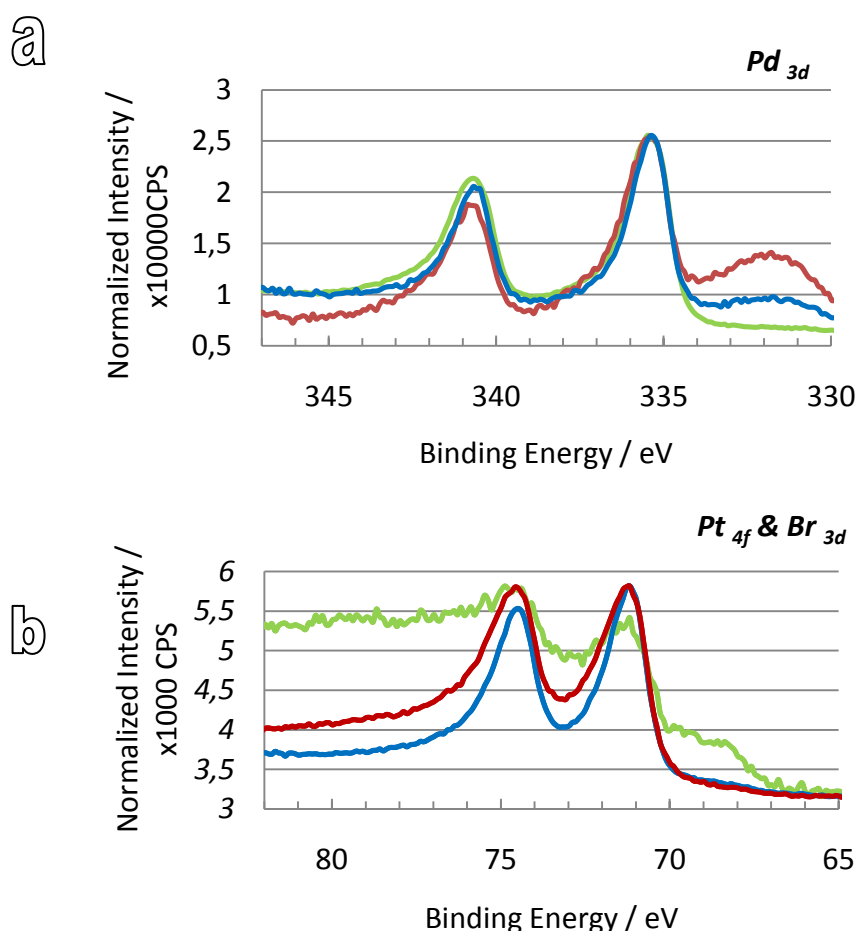


Figure 77 : Spectres XPS haute résolution des nanoballes de différentes compositions déposées sur les feuilles d'InP au différents seuils a) du palladium b) du platine avec le rapport Pd/Pt égal à 1 :3 en rouge, 1 :1 en bleu, 3 :1 en vert.

Sur la Figure 77 (a), au seuil du palladium, les réponses XPS des 3 échantillons présentent deux pics à 335,4 et 340,6 eV, caractéristiques du dédoublement spin-orbite des niveaux de cœur Pd $3d_{5/2}$ et Pd $3d_{3/2}$. La contribution de l'énergie de liaison Pd $3d_{5/2}$ à 335,4 eV est associée à une réponse du Pd^0 , permettant d'affirmer que la forme totalement réduite du palladium est présente dans la nanostructure. La forme asymétrique de chaque contribution est reproductible, en accord avec le caractère métallique du palladium dans les nanostructures. Dans le même domaine d'énergie que les pics Pd 3d, un pic est détecté aux plus basses énergies, et croît avec la proportion nominale de platine dissout dans la phase aqueuse. Ce pic vers 332 eV correspond à la contribution du niveau de cœur du Pt $4d_{3/2}$.

Au seuil du platine Figure 77 (b), deux pics asymétriques apparaissent à 71,3 et 74,7 eV, spécifiques des niveaux de cœur du platine Pt $4f_{7/2}$ et Pt $4f_{5/2}$ et sont attribués au platine au degré d'oxydation zéro.^{278, 279} Un troisième pic est parfois observé, aux plus basses énergies (à 68,8 eV) et a été attribué

au niveau de cœur du brome Br 3d. Ce pic est cohérent avec la présence de surfactant à la surface de la structure, même après plusieurs cycles de lavages.

Ces attributions sont confirmées par la réalisation de fits sur l'un des échantillons, de composition (1 :1), présentés dans la *Figure 78*. Les fits des pics Pt 4f et Pd 3d sont réalisés par une contribution unique prenant en compte l'asymétrie spécifique des métaux. L'excellente similarité entre le spectre expérimental et simulé permet de conclure que les sels métalliques de palladium et de platine sont entièrement réduits dans la nanostructure.

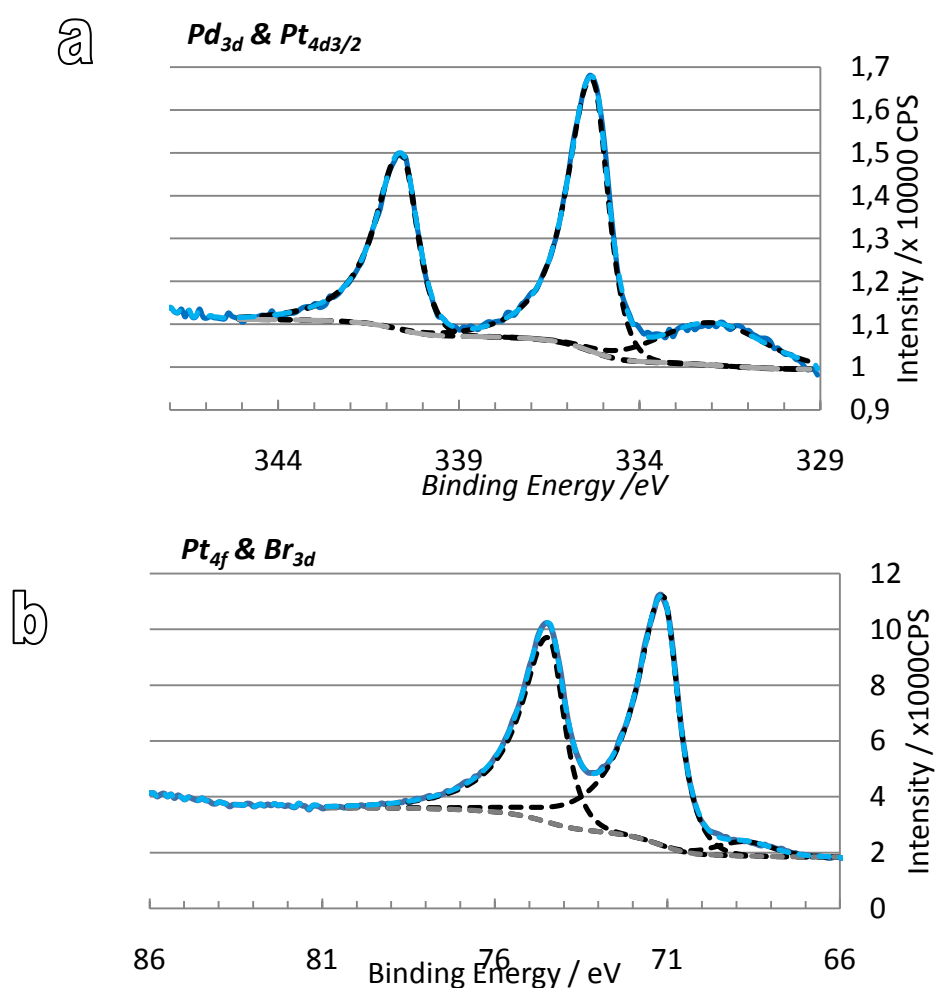


Figure 78 : Spectres XPS et fit de nanoballes obtenues avec le ratio initial Pd/Pt = 1:1 dans la phase aqueuse, d'une mésophase avec un O/W=1,5 déposées sur des feuilles d'InP. a) Fit du signal Pd 3d. Les énergies de liaison basses sont attribuées au niveau Pt 4d_{3/2} b) Fit du signal Pt 4f ; les énergies de liaison basses sont attribuées à un signal Br3d, provenant du précurseur du surfactant. Le spectre expérimental est en bleu foncé, le spectre fit est en pointillé bleu clair, les contributions en noir et la ligne de base en gris.

L'analyse quantitative des signaux XPS permet de déterminer les rapports Pd/Pt dans les trois échantillons différents. Les valeurs numériques sont proches de 0,3, 0,7 et 7,5 pour des ratios initiaux

dans la phase aqueuse de 0,33, 1 et 1,5, respectivement. Cette différence s'explique par le fait qu'en XPS, seule la couche externe des nanoballes est étudiée (2 à 5 nm), permettant d'observer les phénomènes de ségrégation. Dans le cas des nanoballes, le fait que les intensités relatives Pd/Pt déterminées par XPS suivent approximativement le ratio introduit dans la phase aqueuse ne permet pas d'écarter d'un éventuel phénomène de ségrégation.

Afin d'obtenir plus de précisions sur la structure fine des nanoballes, des expériences de HAADF-STEM (*High-Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Microscopy*) et des profils EDS ont été réalisés en collaboration avec M. José-Yacaman (Université de San Antonio).

Les images de HAADF-STEM montrent la formation d'un alliage bimétallique dans les nanoballes. La *Figure 79, a*. Le contraste est proportionnel à Z^2 où Z est le nombre atomique. La différence conséquente entre le numéro atomique du palladium ($Z=46$) et celui du platine ($Z=78$) permet un contraste important.

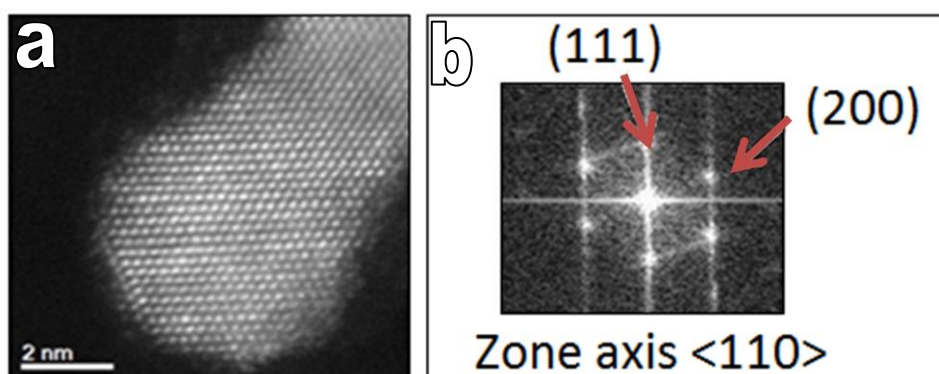


Figure 79 : a) High Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy (HAADF-STEM) réalisée sur l'extrémité d'un nanofil, composant une nanoballe de composition initiale Pd/Pt = 1:1 b) image de la FFT correspondante.

Chaque spot de la *Figure 79 a)* correspond à une colonne d'atome. Les points les plus clairs correspondent à une colonne d'atomes riches en platine tandis qu'une colonne apparaissant plus sombre est plus riche en palladium. La composition initiale en palladium et en platine (1 :1) introduite dans l'échantillon est globalement reflétée dans la nanoballe complète. Néanmoins, de petits nanodomains plus riches de l'un ou de l'autre élément sont observés à l'intérieur des nanofils qui composent la nanoballe. L'image de FFT correspondante, présentée dans la *Figure 79 b)*, indique une orientation par rapport au faisceau d'électrons dans la direction $\langle 110 \rangle$.

Une séquence d'images de HAADF-STEM a été réalisée à des temps d'irradiation sous le faisceau d'électrons du microscope croissants (cf. *Figure 80*) Cette séquence montre une ségrégation des atomes de platine vers la pointe, sous l'influence du faisceau d'électrons.

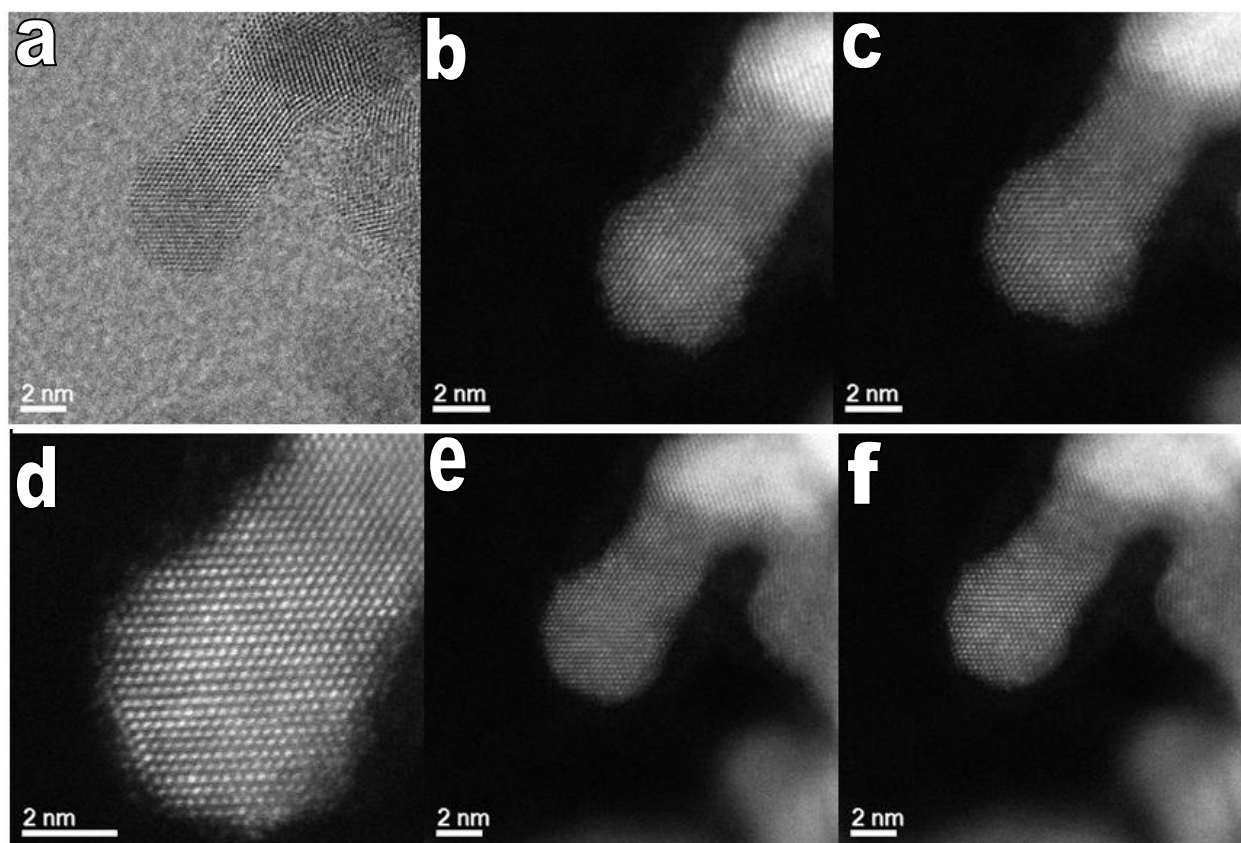


Figure 80 : Cliché de BF-STEM (a) et séquence de clichés obtenus en HAADF-STEM (b-f) de l'échantillon Pd/Pt 1:1. Plus la pointe du nanofil est exposée au faisceau d'électrons, plus les atomes de Pt (spots les plus clairs) ségrégent à la surface.

Plusieurs caractérisations de la distribution des deux métaux ont été réalisées sur les nanofils externes des trois échantillons de nanoballes de différentes compositions (cf. Figure 81) grâce à des scans de STEM-EDS le long d'une ligne.

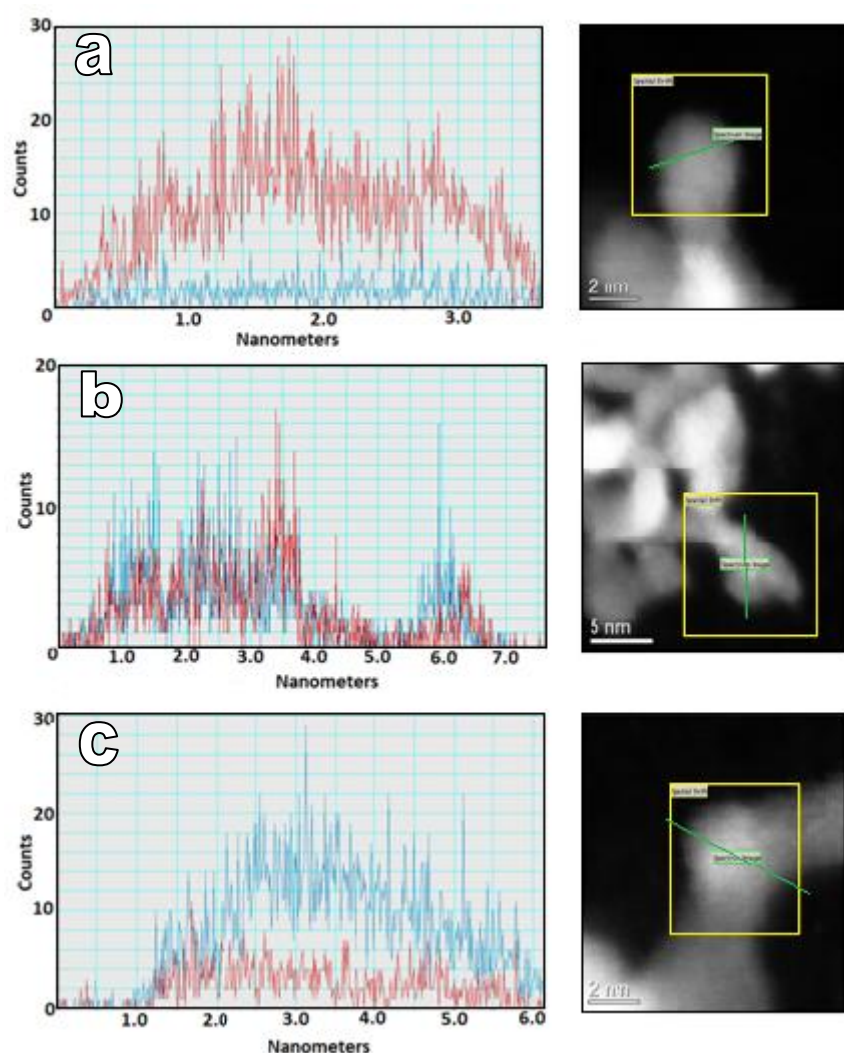


Figure 81 : Profil EDS le long d'une ligne (ligne verte), de nanofils extérieurs formant la nanoballe et l'image de microscopie correspondante pour les échantillons (a) Pd/Pt = 1:3, (b) Pd/Pt = 1:1 et (c) Pd/Pt = 3:1. En bleu, le spectre du palladium et en rouge le spectre du platine.

La composition des nanofils le long d'une ligne (voir Figure 81) suit les ratios initiaux des deux métaux introduits dans la phase aqueuse de la mésophase. La composition est homogène à travers le diamètre et dans la longueur des nanofils.

La compréhension du mécanisme de ségrégation de surface dans les clusters alliés est d'une grande importance, dans le contrôle de la morphologie, de la composition et des propriétés des nanoparticules, notamment en catalyse. En raison de son énergie de surface inférieure à celle du platine, le palladium a tendance à ségréger à la surface des clusters Pd-Pt. L'ordre chimique dans des nanoparticules platine/palladium a été récemment étudié dans des calculs DFT par l'approche de la symétrie orbitale. Des structures en oignon sont prédites, permettant au système de minimiser le

nombre de liaisons Pd-Pd plus faibles que les liaisons Pt-Pt et Pd-Pt, énergétiquement favorables, du fait de la formation exothermique de Pd-Pt.

Dans les nanoballes bimétalliques, nous n'avons pas observé de ségrégation du palladium à la surface de la particule. Néanmoins, les observations de HAADF-STEM montrent que la composition des nanofils s'approche d'un assemblage de petits nanodomains riches en Pd ou en Pt. En conclusion, Les expériences d'XPS, HAADF-STEM et d'EDS montrent que les nanoballes bimétalliques poreuses Pd-Pt sont synthétisées avec une composition contrôlée dans des mésophases hexagonales gonflées. La composition des nanostructures reflète la composition initiale des mésophases en précurseurs métalliques.

3.1.3.2.3 RÔLE DU SURFACTANT

Le contrôle de la taille des tubes dans les mésophases est parfois réalisé en changeant la molécule mésogène, par exemple différentes molécules de co-polymères ou différents surfactants. A l'instar du cas de la silice, où la réalisation d'une structure est conditionnée par la présence d'une interaction électrostatique entre le surfactant et les précurseurs silicés,¹⁹⁷ la réalisation d'une structure métallique dépend de l'interaction entre la tête polaire du surfactant et le sel métallique ou le cluster.

Dans cette étude, nous avons étudié le rôle du surfactant ou de son contre-ion (en changeant sa nature) sur la structure métallique finale. Plusieurs mésophases hexagonales ont été réalisées en employant différents surfactants : le Céthyl triméthylammonium bromide (CTAB), dont l'utilisation a été présentée dans tous les paragraphes précédents, le Céthyl triméthylammonium Chloride (CTAC), qui n'en diffère que par la nature du contre-ion (Cl⁻), mais aussi le Céthyl Pyridinium bromide (CPBr) qui est différent du CTAB mais conserve le même-ion et le Céthyl Pyridinium Chloride (CPC), l'équivalent chloré du CPBr. Nous avons également utilisé le dodécylsulfate de sodium (SDS), un surfactant anionique.

Les caractéristiques de ces mésophases, en particulier le diamètre des tubes, sont légèrement modifiées par le changement du surfactant (cf. Figure 82 et *Tableau 17*).

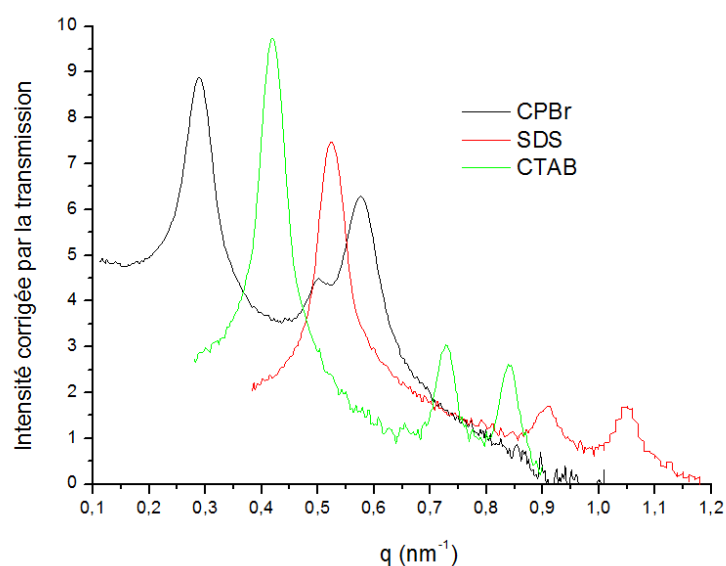


Figure 82 : Superposition des spectres SAXS des mésophases hexagonales obtenues avec différents surfactants (CTAB, SDS, CPBr)

| Surfactant | CTAB | SDS | CPBr |
|----------------------------|------|------|------|
| Diamètre des tubes (en nm) | 14,3 | 11,5 | 20,9 |

Tableau 17 : Influence du surfactant sur les propriétés des mésophases hexagonales $O/W = 1,5$

Au-delà de ces modifications « structurales » de la mésophase, qui peuvent avoir une influence sur les caractéristiques des nanostructures métalliques formées, nous avons constaté que la formation de nanostructures métalliques est parfois liée à l'affinité particulière entre cette molécule et les atomes métalliques. La disparition de cette liaison entraîne la formation d'autres nanostructures :

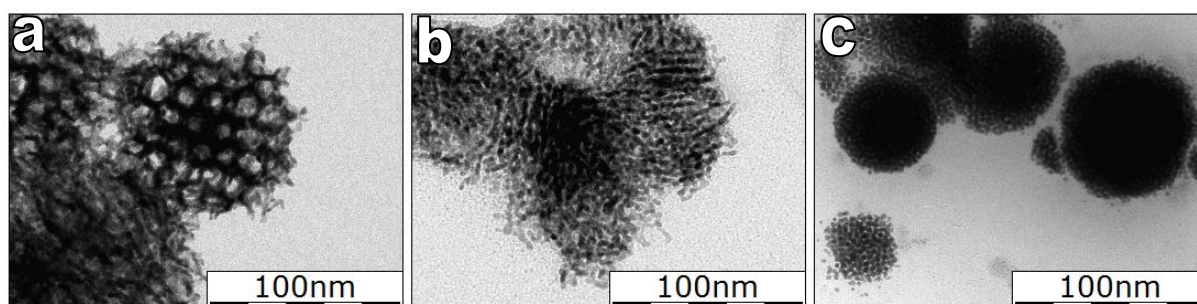


Figure 83 : Images MET des nanostructures 50%Pd-50%Pt formées en présence de différents surfactants a) CTAB, b) CTAC et c) CPBr après 48 heures d'irradiation gamma (88,8 kGy) désaérées au N_2 , débit de dose de 1,85 kGy/h.

Dans le cas du CTAB, des structures métalliques avec une porosité tridimensionnelle sont formées ; elles sont constituées de nanofils interconnectés pour former des cellules hexagonales. Alors que

dans le cas des autres surfactants, les nanostructures formées sont bien différentes. Dans le cas du CTAC, des nanostructures formées de nanofils parallèles sont synthétisées, on n'observe pas dans ce cas des cellules hexagonales. Le diamètre des nanofils est de 2,4 nm, consistant avec une mise en forme dans l'espace libre entre les tubes adjacents de la mésophase hexagonale. Dans le cas du CPBr, les nanostructures obtenues sont des agrégats sphériques constitués de nanoparticules d'environ 3 à 4 nm de diamètre.

Ces expériences attestent du rôle primordial du CTA^+ et du Br^- dans la croissance des nanostructures 1D et 3D. De nombreuses études précédentes ont montré que les halogénures, et tout particulièrement I^- et Br^- , s'adsorbent fermement sur les surfaces monocristallines de palladium. Le bromure a tendance à s'adsorber préférentiellement sur les faces (100). Le CTAB joue un rôle essentiel dans la formation de ces nanostructures en tant qu'agent complexant et/ou en tant qu'agent de mise en forme à travers la stabilisation des facettes (100). Le rôle du CTAB avait été déjà observé dans les études précédentes du groupe avec les nanoballes de Pt et Pd : les nanostructures poreuses ne sont pas formées avec d'autres surfactants.^{123, 124}

3.1.3.2.4 INFLUENCE DU POTENTIEL REDOX DES ESPECES REDUCTRICES ET DE LA CINETIQUE DE REDUCTION

Il est possible de sélectionner les espèces réductrices en présence dans le milieu en ajoutant un capteur de radicaux ou d'électrons (molécule dissoute dans la mésophase).

Nous avons étudié l'influence des espèces réductrices sur la croissance de la structure.

L'électron solvaté, les radicaux alcools, issus de la radiolyse de l'eau, permettent la réduction des sels métalliques grâce à un rendement radiolytique élevé et un potentiel d'oxydoréduction bas. (cf. *Chapitre I, partie radiolyse*). C'est l'espèce réductrice par excellence.

Dans le *Chapitre I*, nous avons passé en revue l'effet de la radiolyse sur les différents solvants et solutés. Nous avons vu que les conditions de désaération de la solution étaient primordiales pour la réduction des sels métalliques. Pour éviter la réoxydation des petits agrégats métalliques, il est nécessaire de se placer en absence d'oxygène.

Les images de MET présentées en *Figure 84* montrent une nanostructure formée avec un dégazage au N_2 (a) et des nanostructures formées en présence de N_2O (b).

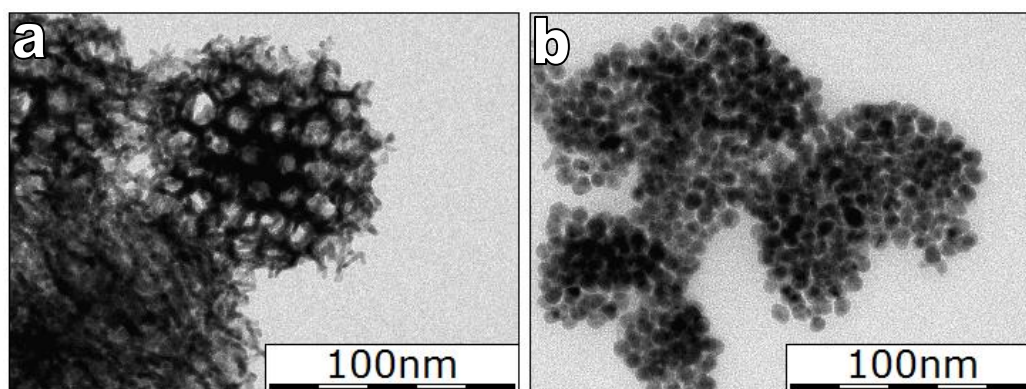
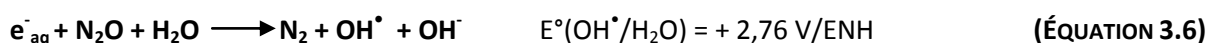


Figure 84: Image Microscopie Électronique en Transmission de nanostructures générées 50%Pd-50%Pt en mésophase hexagonale de CTAB formées après désaération avec différents gaz : a) N_2 et au b) N_2O puis irradiation gamma pendant 48h (88,8 kGy) avec un débit de dose de $1,85 \text{ kGy.h}^{-1}$.

Le dégazage au N_2O engendre la formation de structures métalliques, apparentées à un assemblage de nanoparticules sphériques de 4 nm de diamètre alors que le dégazage au N_2 permet la synthèse de nanostructures poreuses.

Le diazote est un gaz inerte face à l'irradiation, tout comme l'argon, mais il est moins rare et onéreux que ce dernier. Il n'interagit pas avec les espèces réductrices. En présence de N_2 , les espèces réductrices dans le milieu sont celles issues de la radiolyse de l'eau.

Par opposition, lors de la radiolyse, le N_2O solubilisé dans le milieu aqueux (à 25°C et à une atmosphère, la concentration est de 25 mM) capte l'électron solvaté selon l'(Équation I.33).



avec une constante de vitesse $k = 8,7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

La réduction est donc beaucoup plus lente car seulement réalisée par les radicaux alcools, réducteurs plus doux que les électrons solvatés. Il est à noter qu'une publication récente de Yamauchi²⁸⁰ met en évidence que la cinétique de réduction est un élément déterminant de la formation de la nanostructure. Cette réduction très lente entraîne la formation de quelques centres de nucléation qui se développent et conduisent à la formation de grosses particules qui s'agregent, au détriment de la formation de nanostructures organisées.

Un article récent sur la formation des nanostructures métalliques poreuses par réduction chimique, met en lumière l'importance d'avoir deux réducteurs avec des cinétiques de réduction différentes. L'emploi d'un réducteur puissant induisant une réduction très rapide ($NaBH_4$ ou borohydrure de sodium) ou bien d'un réducteur doux induisant une réduction lente ne permet pas la formation de nanostructures poreuses tandis qu'un mélange adéquat des deux types de réducteurs le permet.

En radiolyse, le rôle du réducteur fort est joué par l'électron solvaté car son potentiel de réduction très négatif tandis que le réducteur doux est joué par les radicaux. L'absence de l'un ou de l'autre a un impact sur la formation des nanostructures.

3.1.3.2.5 SIMULATIONS NUMERIQUES

La compréhension des mécanismes mis en jeu lors du gonflement des pores, du changement de la composition métallique de la structure ou encore l'influence de la cinétique de réduction et d'agrégation font l'objet de modélisations numériques, effectuées par Dr. Juan Palomares Baez. Ces calculs, initiés lors de mon séjour au sein de l'équipe de José Luis Rodríguez Lopez à l'IPYCIT (San Luis Potosi) dans le cadre de la collaboration ECOS Nord, ne sont pas encore finalisés, mais les résultats préliminaires nous apportent déjà quelques éléments de réponse.

3.1.3.2.5.1 ÉTUDE PRELIMINAIRE A LA FORMATION DES NANOSTRUCTURES

Les résultats présentés sont réalisés avec 5 millions d'atomes de platine introduits dans une boîte dans laquelle des espaces cylindriques arrangés de façon hexagonale sont retirés. Les atomes diffusent dans l'espace libre, guidés par la minimisation de leur potentiel, jusqu'à former des agrégats qui coalescent pour former une structure complète, présentée dans la *Figure 85*.

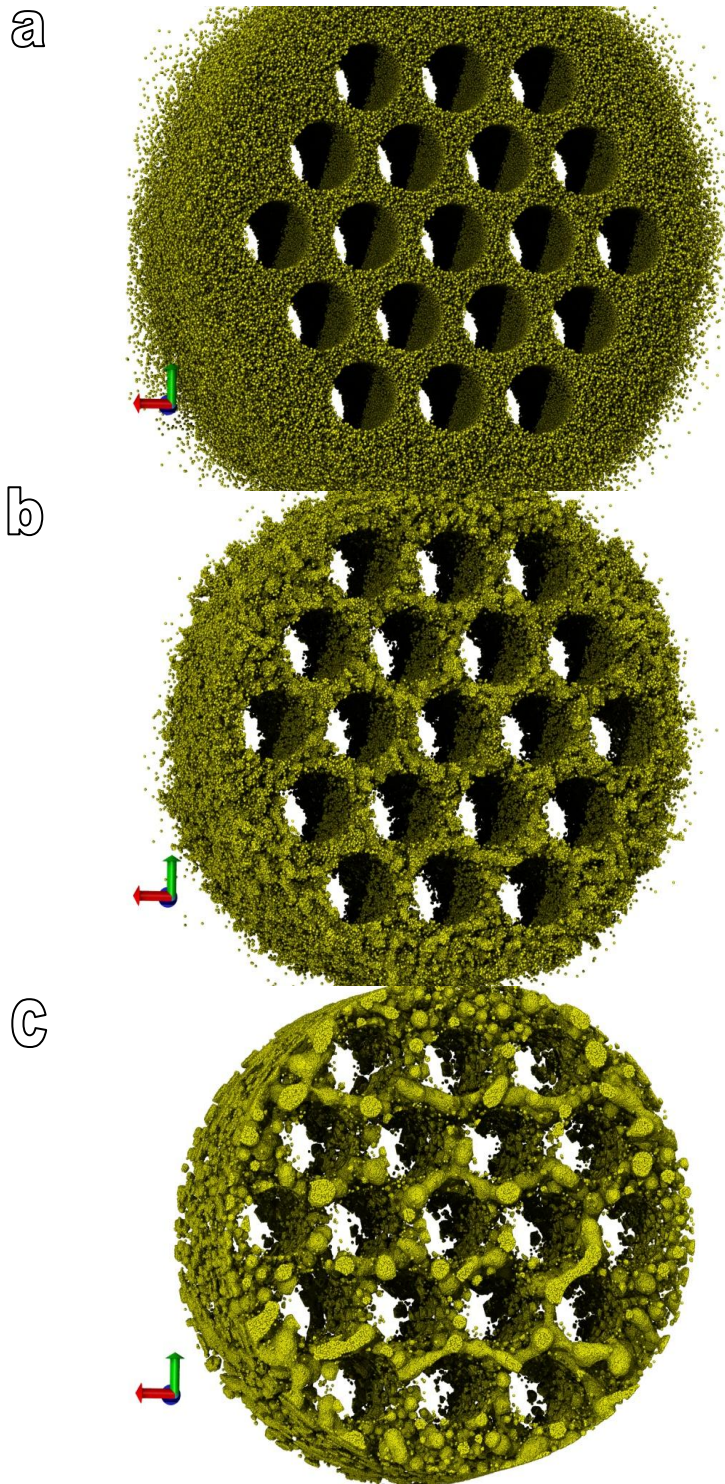


Figure 85 : Clichés à différentes étapes de la simulation, mettant en avant la formation de la structure des nanoballes, a) à l'insertion des 5 millions d'atomes dans la boîte, b) agrégation des atomes en clusters c) formation de la nanostructure.

Cette simulation a été réalisée en laissant diffuser l'ensemble des atomes métalliques dans le domaine autorisé. L'agrégation progressive des atomes conduit à la contraction du volume total.

3.1.3.2.5.2 ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN SELS MÉTALLIQUES

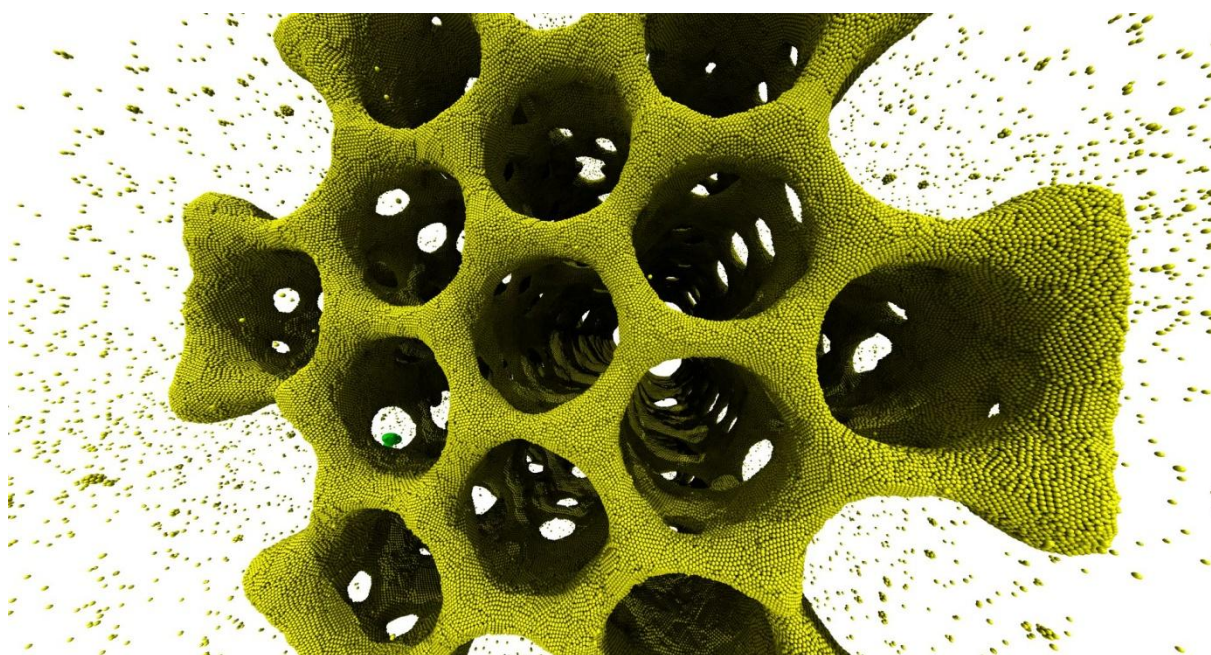
Expérimentalement, nous avons remarqué que l'augmentation de la concentration en sels métalliques ne modifiait ni l'aspect de la nanostructure, ni sa taille. Les mêmes résultats sont obtenus par simulation numérique : au départ, tous les atomes sont dans un mouvement brownien dépendant de leur température. Ils occupent une quantité d'espace qui n'est pas modifiée par la concentration en atomes dans la solution. Autrement dit, la concentration locale en atomes n'est pas changée, et la cristallisation conduit de la même manière à la formation de structures poreuses quelque soit la concentration en sels métalliques.

3.1.3.2.5.3 ÉVOLUTION DE LA CINÉTIQUE DE RÉDUCTION

Lorsque la cinétique de réduction des cations métalliques est lente, les atomes coalescent en clusters, généralement dans l'espace situé entre trois cylindres adjacents, puis diffusent dans tous les espaces permis jusqu'à former une structure tridimensionnelle. Au contraire, lorsque la cinétique de réduction est très rapide, les clusters ne diffusent plus et s'agrègent, confiné dans l'espace formé entre trois tubes, conduisant à la formation de nanofils polycristallins.

3.1.3.2.5.4 MINIMISATION DU POTENTIEL

Il existe un potentiel d'interaction entre les tubes de la mésophase, permettant leur auto-assemblage et leur maintien dans une symétrie hexagonale. Le minimum de ce potentiel d'interaction répulsive devrait se situer au centre de l'espace situé entre 2 tubes voisins. Le déplacement et l'assemblage des atomes métalliques, est influencé et guidé par ce potentiel d'interaction (cf. *Figure 86*).



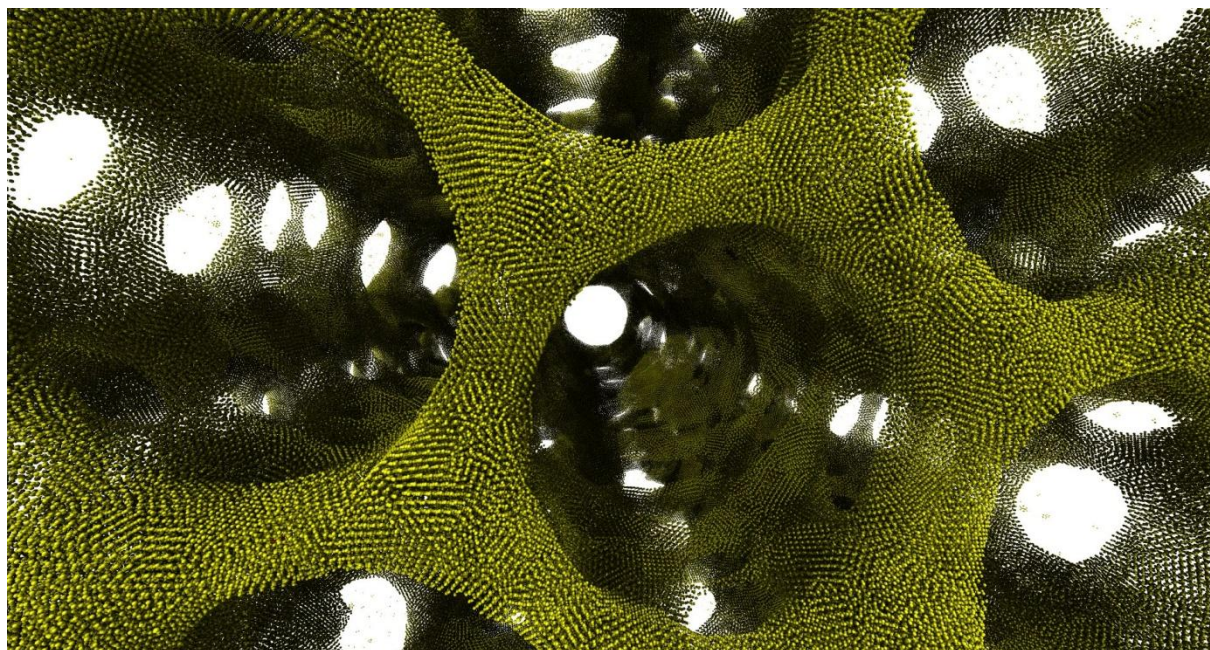


Figure 86 : Images de la simulation impliquant un potentiel d'interaction répulsif entre les tubes de la mésophase, a) vue générale présentant l'aspect tridimensionnel de la nanostructure obtenue, b) zoom sur la structure interne des murs.

Dans cette simulation, à l'heure actuelle la plus proche des résultats expérimentaux, l'ajout d'une répulsion entre les tubes conduit à la formation d'une nanostructure, avec une porosité organisée tridimensionnellement. Les nanofils sont polycristallins, avec des plans atomiques bien définis.

Ces simulations numériques permettent d'obtenir un éclairage nouveau. C'est la première fois que des calculs sont réalisés sur des systèmes poreux métalliques aussi complexes, afin de résoudre le problème de leur croissance. La modélisation de tels systèmes est ardue car elle doit prendre en compte de nombreux facteurs aussi variés que le mécanisme de mise en forme effectué par la mésophase aussi bien que sur la cinétique de réduction des métaux par la radiolyse, le tout effectué avec un nombre d'atome très important.

Les prochaines simulations porteront entre autre sur l'ajustement du potentiel d'interaction entre les tubes de la mésophase et sur la simulation de la répartition atomique d'un alliage Pd-Pt.

Cette partie a mis en lumière la synthèse de nanostructures bimétalliques de platine et de palladium par radiolyse gamma. Ces nanostructures poreuses, constituées de nanofils interconnectés, peuvent être réalisées avec une porosité contrôlable, grâce à l'effet d'empreinte appliquée par la mésophase hexagonale, et une composition ajustable. Les résultats expérimentaux sont soutenus par une étude théorique, toujours en cours.

3.1.4 NANOSTRUCTURES BIMETALLIQUES OR / PLATINE

Les résultats extrêmement prometteurs obtenus avec le système Pd-Pt nous ont encouragés à étendre nos travaux à d'autres systèmes bimétalliques. La co-réduction des sels métalliques semble une voie aisée, vers un élargissement des compositions des nanoballes.

Notre groupe a déjà réalisé plusieurs synthèses radiolytiques de nanoparticules Pt-Au de différentes morphologie, cœur-coquille ou alliées en solution.^{42, 135, 281}

3.1.4.1 NANOSTRUCTURES BIMETALLIQUES PAR CO-REDUCTION DANS LA PHASE AQUEUSE

Nous avons montré dans la partie précédente l'influence du choix du surfactant sur la nanostructure finale. De même, le choix des précurseurs est fondamental pour la réalisation de nanostructures métalliques en mésophases hexagonales.

La synthèse de nanobâtonnets d'or, par voie radiolytique ou même chimique, s'effectue en présence d'un précurseur d'or, généralement HAuCl_4 ou KAuCl_4 , et de surfactant. Le surfactant employé est obligatoirement le cétyltriméthylammonium bromide (CTAB). En effet, il a été montré qu'un complexe Au-CTAB se forme, nécessaire à la formation de nanobâtonnets d'or.

En milieu concentré en surfactant, comme dans les mésophases, la formation d'un complexe Au^{III} -CTAB est un frein à l'obtention de l'auto-assemblage hexagonal désiré. Les deux précurseurs d'or susmentionnés ne peuvent donc pas être employés tels quels dans la phase aqueuse de la mésophase. Pour contourner le problème, nous avons synthétisé un complexe d'or triéthylènediamine $\text{Au}(\text{en})_3$, que nous avons inséré en mélange avec des sels de platine $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ (1 :9) sur le modèle des nanostructures Pd/Au obtenues précédemment dans le groupe.⁵¹ Les nanostructures Pd/Au que nous avons obtenues étaient composées d'un cœur dense d'or et d'une coquille poreuse de palladium (cf. *Figure 87 a*). La réactivité du palladium et du platine étant relativement similaires, nous nous attendions à former des nanostructures similaires de platine/or. Or, les nanostructures obtenues sont extrêmement différentes, très compactes et massives (cf. *Figure 87 b*)

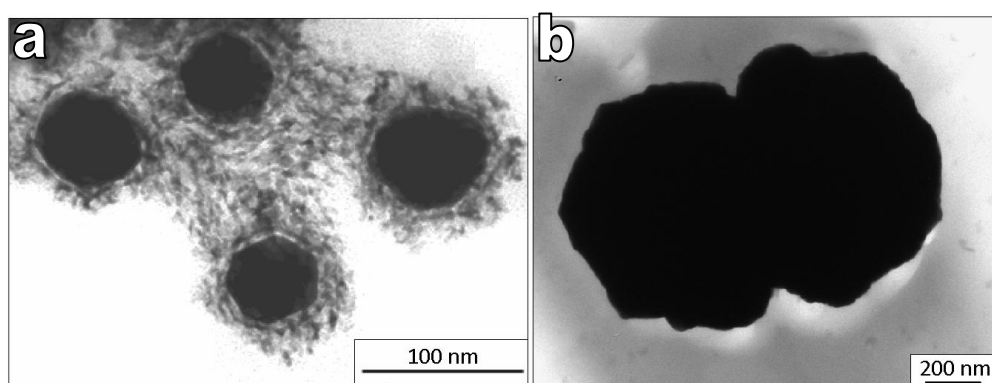


Figure 87 : Image de microscopie électronique en transmission de nanostructures composées de a) Pd/Au⁵¹ et b) Pt/Au (9 :1) synthétisées en mésophase hexagonale sous radiolyse gamma.

Afin d'obtenir des nanostructures bimétalliques de géométrie contrôlée, nous nous sommes tournés vers l'insertion de germes métalliques dans la phase aqueuse des mésophases hexagonales.

3.1.4.2 NANOSTRUCTURES BIMETALLIQUES PAR INSERTION DE GERMES

La formation préalable d'une particule monométallique, qui joue le rôle de germe, sur lequel le second métal est réduit, ouvre la voie à une infinité de compositions.

Nous avons inséré dans la phase aqueuse des mésophases hexagonales, des sels de platine $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, utilisés dans les expériences précédentes, ainsi que des nanoparticules métalliques d'or de 20 nm de diamètre, stabilisées par du CTAB, synthétisées en solution aqueuse par radiolyse. L'irradiation des mésophases dopées en nanoparticules d'or et en sels de platine a conduit à la formation d'une structure bimétallique de type cœur-coquille, avec un cœur d'or dont les dimensions correspondent aux dimensions des nanoparticules d'or synthétisées préalablement et une coquille poreuse formée de nanofils interconnectés couvrant la nanoparticule d'or en platine. Les nanoparticules jouent le rôle de germes sur lesquels la croissance des nanofils de platine est amorcée.

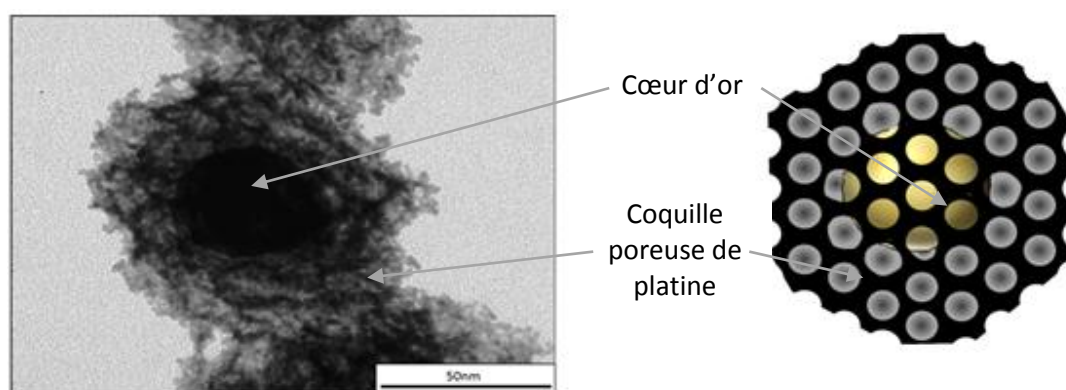


Figure 88 : Image de Microscopie Électronique en Transmission de nanoballes poreuses de platine sur un cœur d'or

La taille et la morphologie des germes est primordiale dans l'obtention de ces structures. Nous avons essayé de créer une porosité autour de nanobâtonnets d'or, ainsi que sur des germes d'or pentagonaux de taille inférieure à 2 nm, stabilisés par du CTAB.

Dans le cas des nanobâtonnets d'or, des nanoballes de platine se créent indépendamment. Les nanobâtonnets ne jouent pas le rôle de germes pour initier la porosité, en raison peut-être de la stabilisation forte des faces (100) par le CTAB, empêchant l'approche de nouveaux atomes métalliques.

En revanche, l'insertion de germes d'or très petits avec une symétrie d'ordre 5 induit une grande modification de la géométrie des nanostructures obtenues. Des étoiles dendritiques sont formées. L'étude de la composition en microscopie haute résolution, EDX et XPS est envisagée.

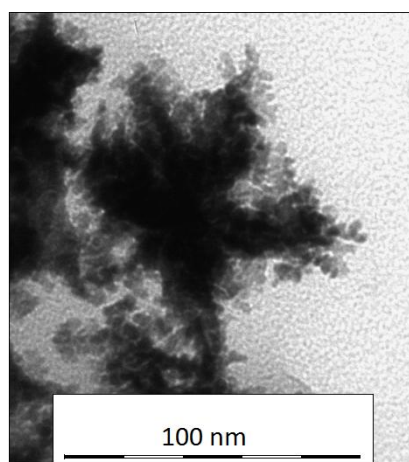


Figure 89: Image de microscopie électronique en transmission de la structure obtenue après réduction radiolytique, d'une mésophase hexagonale avec l'insertion de germes d'or de géométrie 5 avec des sels métalliques de platine dans la phase aqueuse.

3.2 SYNTHÈSE DE NANOSTRUCTURES MÉTALLIQUES PAR RADIOLYSE AUX ÉLECTRONS

ACCELERES

Des réductions radiolytiques à très fort débit de dose ($7,9 \text{ MGy.h}^{-1}$) ont été effectuées : des mésophases hexagonales dopées au Pt et Pd (CTAB, 0,1M de sels métalliques, dégazage N_2) ont été irradiées aux électrons accélérés.

Les irradiations aux électrons accélérés reposent sur les mêmes principes radiolytiques que la radiolyse gamma. L'irradiation d'une solution aqueuse par des électrons accélérés génère des électrons solvatés et les mêmes radicaux qu'en radiolyse gamma. Le débit de dose auquel ont été réalisées les expériences est par contre bien plus important, c'est-à-dire que la réduction des ions

métalliques s'effectue bien plus rapidement et sur un nombre de germes plus conséquent (cf. *Paragraphe 1.2.3.2.5.2*).

La *Figure 90* présente les images de microscopie électronique en transmission des nanostructures de palladium obtenues par irradiation rapide aux électrons accélérés.

La figure a) permet de mettre en lumière la monodispersité et l'homogénéité des nanofils au sein de l'échantillon. Les nanofils formés ont un diamètre d'environ 6 nm et une longueur de plusieurs centaines de nanomètres. La figure b) met en lumière que les fils sont polycristallins. Les différences de contraste au sein d'un même nanofil prouvent une construction avec plusieurs orientations, de même, la FFT correspondant à l'image est caractéristique d'une structure polycristalline de palladium.

La figure c, enfin, présente une vue haute résolution d'une pointe de nanofil.

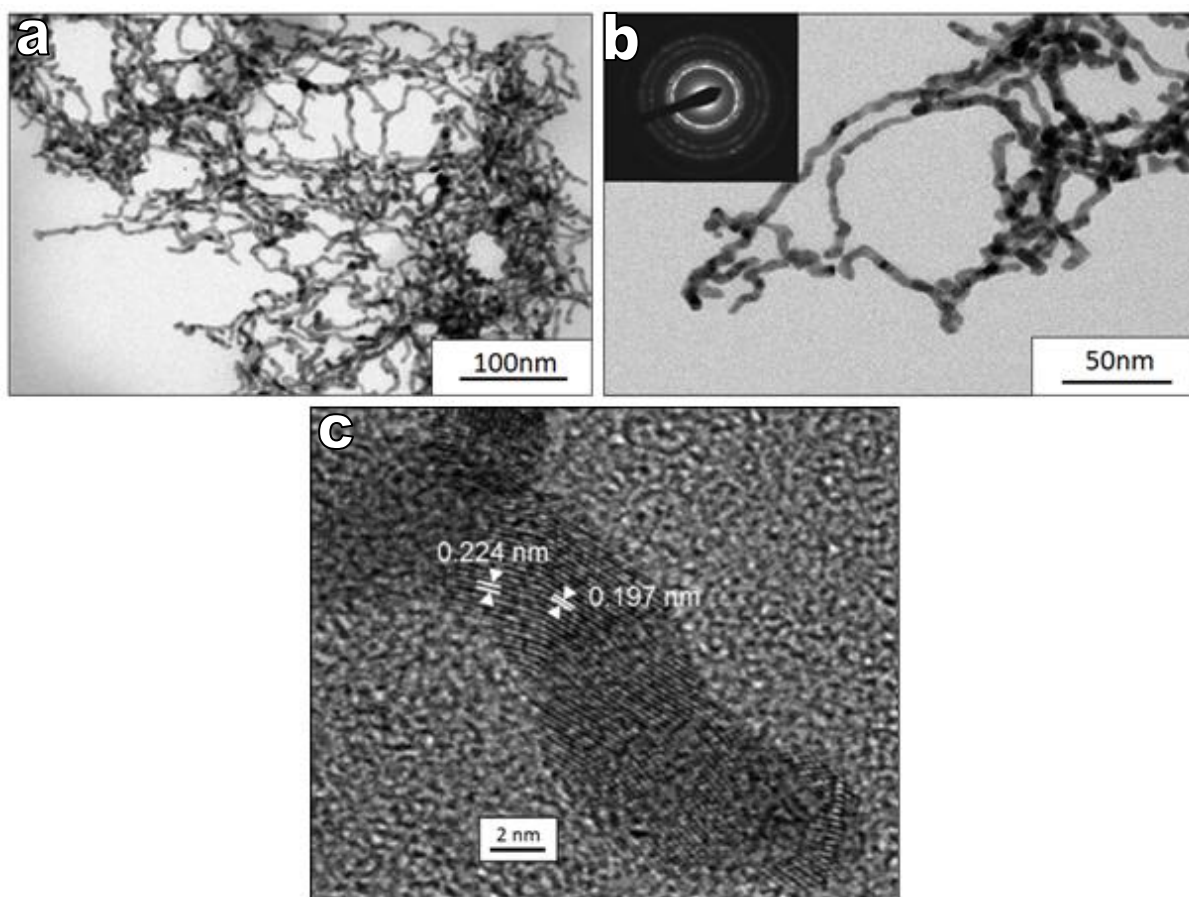


Figure 90 : Images de TEM (a et b) et de HR-TEM (c) à différentes échelles présentant la morphologie et l'arrangement atomique de nanofils de palladium réalisés par la réduction de sels métalliques de palladium aux électrons accélérés

Les clusters sont formés très rapidement et s'agrègent dans l'espace où leur diffusion est la plus aisée, dans l'espace situé entre 3 tubes adjacents (cf. Figure 91).

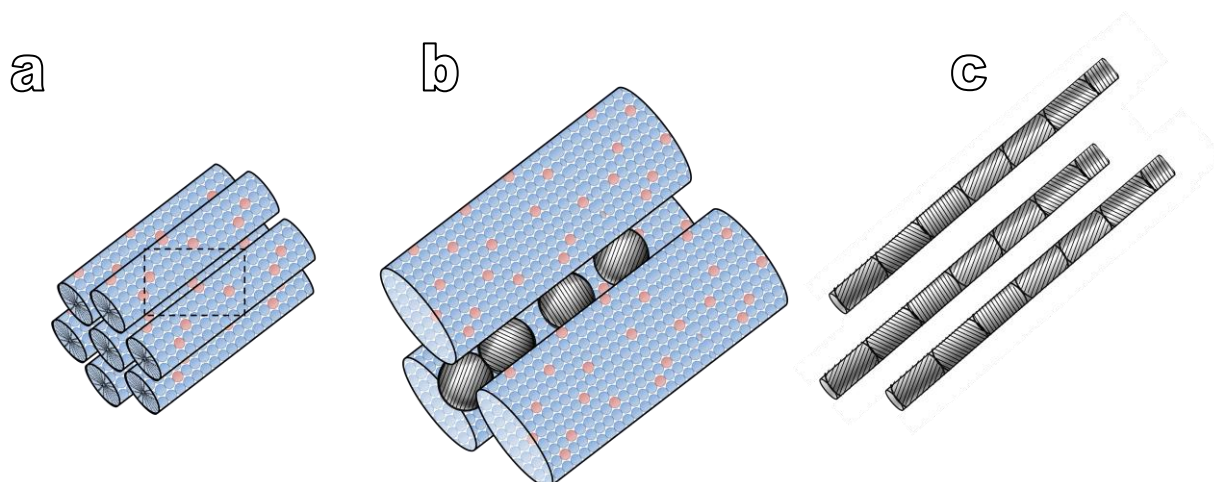


Figure 91 : Représentation schématique de la synthèse de nanofils par réduction rapide des sels métalliques, a) schéma de la mésophase hexagonale, b) entre les tubes, coalescence des clusters, conduisant à c) des nanofils polycristallins de palladium pouvant être extraits de la mésophase par lavage.

3.3 REDUCTION A L'HYDROGENE

La méthode de réduction à l'hydrogène est couramment employée pour synthétiser des nanoparticules métalliques en solution à base de Pd, Pt, Rh, Ir,^{75 282} réalisées généralement en présence de molécules stabilisantes. Boutonnet et al. ont mis à profit les propriétés réductrices du dihydrogène pour la synthèse de nanoparticules en microémulsions.⁸⁴

Cette méthode de réduction est simple à mettre en œuvre. Les mésophases dopées en sels métalliques sont mises en contact avec une pression contrôlée de dihydrogène pour un temps donné, jusqu'à réduction complète.

Cependant, comme nous l'avons vu lors de la réduction radiolytique, la cinétique de réduction a un rôle important dans la formation de nanostructures tridimensionnelles poreuses. Nous avons réalisé des expériences à des pressions d'hydrogène de 2,5 à 10 bars. Les mésophases utilisées ont des O/W plus ou moins grands, et par conséquent des viscosités variées, dans lesquelles le front de diffusion de l'hydrogène plus ou moins rapide n'a permis d'obtenir que des nanostructures sphériques non poreuses ou dendritiques (cf. Figure 92). Des ajustements sont nécessaires afin de trouver le bon compromis entre la pression appliquée pour une viscosité donnée et le temps de mise en contact.

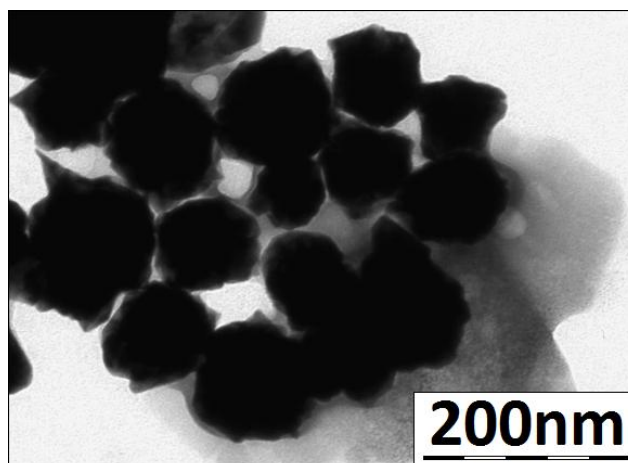


Figure 92 : Images de microscopie électronique en transmission des nanostructures synthétisées dans la phase aqueuse des mésophases hexagonales avec un $O/W = 6,09$ par réduction à l'hydrogène pendant 48 heures.

La grande latitude disponible du point de vue de la pression de l'hydrogène dans le montage est cependant bridée par la présence de mésophases hexagonales. En effet la morphologie des mésophases peut être modifiée sous une pression trop élevée.²⁸³ Des expériences de SAXS *in situ* sous pression d'hydrogène pourraient être envisagées au sein de l'ICCMO afin d'étudier la dépendance de la morphologie des mésophases quaternaires gonflées, sous différentes pressions, car aucune étude publiée n'a encore été publiée sur ce sujet.

3.4 APPLICATIONS POTENTIELLES DES NANOSTRUCTURES SYNTHETISEES ET RESULTATS

PRELIMINAIRES

3.4.1 APPLICATIONS BIOLOGIQUES

Les matériaux poreux peuvent être utilisés comme vecteur de transport et de libération de principes actifs. Cette possibilité a été montrée pour la première fois dans les silices mésoporeuses en 2001 par Pr. Vallet-Regi.^{284, 285} D'autre part, plusieurs prix ont récompensés les travaux de l'équipe de G. Ferey sur les solides hybrides poreux communément appelés « metal-organic framework ». Ces structures multifonctionnelles présentent une capacité de stockage importante et permettent une diffusion progressive de la molécule pharmaceutique.²⁸⁶

L'utilisation d'un matériau chimiquement homogène, possédant une porosité bien définie, a suscité un grand intérêt dans la recherche pharmaceutique en vue de contrôler la libération de médicaments, comme en témoigne le nombre d'articles dans ce domaine. L'immobilisation d'un principe actif au sein de la matrice mésoporeuse fournit une protection optimale de la molécule pharmaceutique tout en permettant une délivrance « contrôlée ».

La libération du principe actif à l'aide de ces vecteurs inorganiques nanostructurés se produit généralement par simple diffusion, ou sous l'effet de stimuli (lumineux, magnétique, chimique, pH ou température).²⁸⁷

Les nanoparticules de platine ont d'autre part été reconnues pour leurs bénéfices dans le traitement de cellules cancéreuses. Associées à la radiothérapie (rayons X ou gamma), à la hadronthérapie (ions C^{6+}) ou à la protonthérapie, elles permettent d'exalter l'effet de l'irradiation et d'augmenter les dommages majeurs comme les cassures doubles brins de l'ADN, à l'origine de l'apoptose de la cellule cancéreuse.^{288, 289} L'avantage des ions accélérés est qu'ils déposent presque toute leur énergie à la fin de leur parcours, en un pic de Bragg, permettant de cibler un volume de cellules précis. L'atteinte portée à ce volume de cellules cancéreuses est d'autant plus importante si les cellules sont sensibilisées par des particules de platine.

Plusieurs travaux sur le contrôle de l'activité radiosensibilisante des nanoballes de platine seules, ainsi que sur l'insertion d'une molécule-test fluorescente ont été initiés en parallèle.

3.4.1.1 INSERTION DE FLUOROPHORES DANS LES NANOBALLES POREUSES

L'étude de l'insertion de fluorophores dans nos nanostructures métalliques a été débutée en collaboration avec le laboratoire GEMAC de l'Université de Versailles Saint Quentin. La microscopie à fluorescence est une technique de contrôle qui permet de déterminer si la molécule de référence, le fluorophore, est bien internalisée à l'intérieur de la structure poreuse.

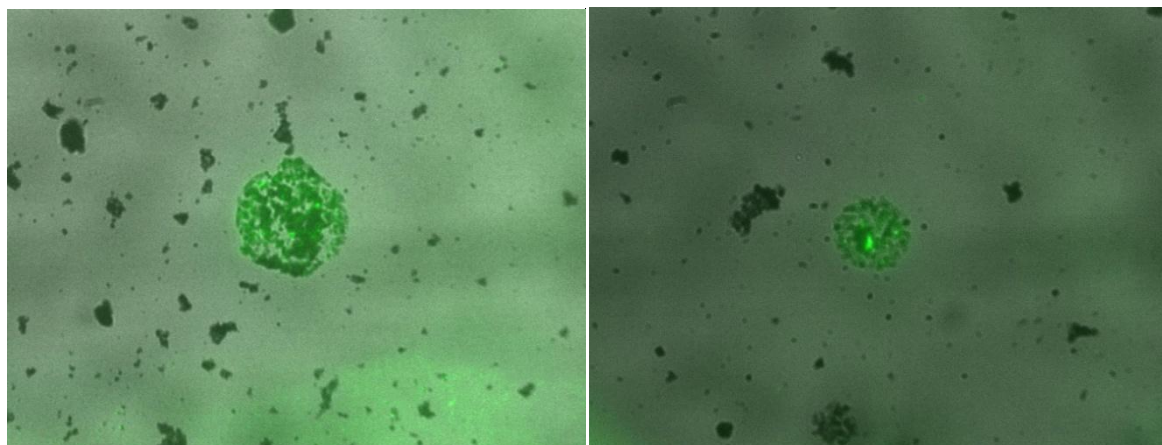


Figure 93 : Images Présentant l'insertion de molécules fluorescentes dans les nanoballes, observées en microscopie confocale à fluorescence.

Les résultats préliminaires montrent une fluorescence concentrée au sein d'amas de nanoballes. Les conditions pour la dispersion des nanoballes et l'insertion des fluorophores sont encore à optimiser. Des expériences dans lesquelles le fluorophore organique est remplacé par un quantum dot (CdS) parfaitement adapté au setup de l'expérience ont été réalisées, mais nécessitent des ajustements.

3.4.1.2 ÉTUDE DE L'ACTIVITE DES NANOBALLES DE PLATINE DANS LA CASSURE DOUBLE BRIN SOUS RAYONNEMENTS IONISANTS

Cette étude a été menée en collaboration avec les Dr. Sandrine Lacombe et Dr. Erika Porcel, du laboratoire ISMO, Université Paris-Sud.

Les nanoballes de platine ont été mises en contact avec de l'ADN ou des cellules humaines, puis ont été soumises à des rayonnements ionisants, tels que des protons ou des carbones accélérés. L'effet escompté est que la présence des nanoballes augmente les effets de l'irradiation en multipliant le nombre de cassures double brins (DSB) de l'ADN, permettant de détruire les cellules cancéreuses.

Expérimentalement, le facteur de sensibilisation est important, comme le montre les résultats préliminaires obtenus avec les protons accélérés (40 % supplémentaires par rapport au contrôle) et en carbones accélérés (23 % supplémentaire par rapport au contrôle).

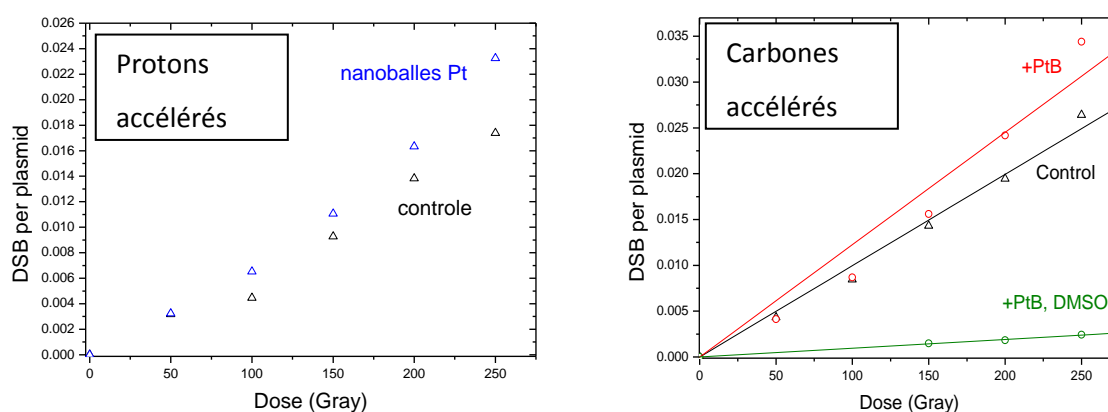


Figure 94 : Résultats préliminaires obtenus par l'irradiation aux ions protons et aux carbones accélérés en présence d'ADN.

D'autre part, les premières expériences en milieu cellulaire ont montré l'absence de toxicité des nanoballes, dans les conditions testées, contrairement aux nanoparticules de platine de 2-3 nm stabilisées par de l'acide polyacrylique (PAA) (étudiées auparavant par le LCP en collaboration avec l'ISMO). Ceci pourrait s'expliquer par une localisation différente : les nanoballes ne sont pas internalisées et restent fixées à la surface de la membrane cellulaire, à la différence des nanoparticules de platine stabilisées par le PAA.

3.4.2 CATALYSE CHIMIE ORGANIQUE, HYDROGENATION, LIAISON C-C

Nous travaillons actuellement en collaboration avec l'équipe de Pr. Didier Astruc et Dr. Christophe Deraedt de l'Université Bordeaux I sur les applications en catalyse hétérogène des nanoballes de palladium.

Les premiers résultats obtenus pour la catalyse de la réaction de Suzuki-Miyaura avec des nanoballes de différentes porosités sont très intéressants car l'activité catalytique est modulée par le diamètre des pores.

Un travail supplémentaire est en cours sur le recyclage des nanoballes. En effet, en plus d'être actif, un bon catalyseur doit pouvoir réaliser de nombreux cycles de catalyse sans subir de modification afin de conserver son activité originelle.

3.4.3 ÉLECTRO-CATALYSE

Des travaux d'électro-catalyse sont en cours, en collaboration avec l'équipe du Pr. Teko Napporn (Université de Poitiers) portant sur des applications en piles à combustible des nanostructures bimétalliques or/platine. Les réactions envisagées sont l'oxydation des alcools ou de l'acide formique, la réduction de l'oxygène, l'évolution de l'hydrogène, l'oxydation du glucose ou encore l'oxydation du CO.

3.5 CONCLUSION DU CHAPITRE

Nous avons utilisé des mésophases gonflées hexagonales formées de systèmes quaternaires (eau/huile/surfactant/Co-surfactant) comme nanoréacteurs pour la synthèse de nanomatériaux. On peut, en introduisant des ions métalliques en forte concentration dans la phase aqueuse, synthétiser des matériaux nanostructurés. Avec la radiolyse, on peut exercer un contrôle fin de l'avancement de la réaction par l'intermédiaire de la dose d'irradiation. L'avantage de cette méthode est qu'elle garantit une réduction homogène au sein de l'ensemble de la cellule réactionnelle, contrairement à d'autres méthodes qui créent un front de progression de la réaction, avec le risque potentiel de déstructuration de la mésophase au passage de ce front.

Ce type de mésophase autorise un gonflement important des cylindres de surfactants. Nous avons montré que les cylindres d'huile pouvaient être gonflés de 10 à 60 nm.

Des nanoballes bimétalliques poreuses 3D Pd-Pt de porosité et de composition contrôlées, ont été synthétisées dans ces mésophases par réduction radiolytique des sels métalliques dissouts dans la phase aqueuse confinée. Ces nanostructures de porosité 3D sont formées de nanofils interconnectés formant des cellules hexagonales dont la taille correspond au diamètre des cylindres d'huile

constituant la mésophase. L'effet d'empreinte de la mésophase sur les matériaux a été mis en évidence. Un contrôle de la porosité de nanomatériaux sur une si grande échelle est une première.

Différentes techniques ont montré que les nanoballes étaient constituées de platine et palladium distribués de manière homogène dans la nanostructure et dans les nanofils qui la constituent. On n'observe pas de phénomène de ségrégation.

Ces nanostructures peuvent être obtenues en quantités relativement grandes puisque les mésophases peuvent être dopées en concentrations élevées en sels métalliques. Nous avons étudié les processus de nucléation/croissance menant à la formation des nanoballes poreuses. Nous avons montré que la nature du surfactant, la cinétique de réduction et la nature des réducteurs étaient des paramètres importants dans la formation de ces nanoballes poreuses.

Des simulations effectuées lors de mon séjour à l'IPYCIT (Mexique) ont montré comment ces nanostructures poreuses se formaient, en particulier les cellules hexagonales.

La co-réduction des Pt^{II} et Au^{III} confinés dans la phase aqueuse mène à la formation de nanostructures bimétalliques compactes. Nous avons alors effectué la réduction de sels de Pt^{II} dans une mésophase dopée en germes d'or. Des nanostructures bimétalliques 3D Pt-Au (constituées d'un cœur riche en or et d'une coquille poreuse riche en Pt) ont ainsi été synthétisées.

Les résultats obtenus sont tout à fait originaux et prometteurs car il s'agit de morphologies nouvelles obtenues avec ces métaux. De plus, la porosité et la composition de ces matériaux peuvent être contrôlées. Ces matériaux pourraient avoir des applications dans différents domaines comme la catalyse, l'électro-catalyse ou le stockage d'hydrogène. Différents travaux en cours donnent déjà des résultats prometteurs en catalyse, électrocatalyse et en radiosensibilisation.

CHAPITRE IV :
SYNTHESE DE
NANOSTRUCTURES
METALLIQUES ET POLYMERES
DANS LA PHASE ORGANIQUE
DE MESOPHASES
HEXAGONALES

4 CHAPITRE IV. SYNTHÈSE DE NANOSTRUCTURES METALLIQUES ET

POLYMERES DANS LA PHASE ORGANIQUE DES MESOPHASES HEXAGONALES

L'objet de ce chapitre est de présenter les résultats obtenus pour la synthèse de nanostructures métalliques et polymères grâce au confinement procuré par les mésophases hexagonales à l'intérieur des nanotubes.

Ce chapitre comportera une partie traitant de la synthèse de nanofils de palladium dans la phase organique de la mésophase, par décomposition d'un complexe organométallique par l'hydrazine, et une seconde partie présentant le dopage de la phase organique par le méthacrylate de méthyle, un monomère dont la polymérisation est induite par radiolyse.

4.1 SYNTHÈSE DE NANOFILS DE PALLADIUM PAR DECOMPOSITION DE COMPLEXES

ORGANOMETALLIQUES PAR L'HYDRAZINE.

L'objet de cette première partie est de présenter les résultats obtenus par la décomposition de sels métalliques confinés dans la phase organique de mésophases hexagonales. Nos résultats prouvent qu'à la fois le confinement et la nature du surfactant sont essentiels à l'obtention de nanofils de palladium.

4.1.1 INTRODUCTION

Les propriétés des nanoparticules sont influencées à la fois par leur taille et leur forme (cf. *Chapitre I*).^{33, 58, 290-293} La synthèse de nanoparticules avec une morphologie bien particulière est devenu un enjeu majeur en nanosciences, permettant de pouvoir obtenir des structures avec des propriétés ciblées.^{228, 294} Les nanostructures métalliques monodimensionnelles, parmi lesquelles les nanobâtonnets et les nanofils focalisent une bonne part des recherches en raison de leurs applications potentielles en électronique, optique, magnétisme et en tant que senseur.²⁹⁵

Comme décrit dans la *Partie 3.1.1.3* du *Chapitre III*, les nanoparticules de palladium présentent une activité catalytique élevée, notamment dans l'électro-oxydation des alcools en milieu basique, pour laquelle leur activité électro-catalytique est supérieure à celle du platine.^{50, 296-298} Le palladium est également employé pour la catalyse dans de nombreuses réactions organiques, et plus récemment pour des applications en stockage de l'hydrogène et dans le domaine des capteurs.^{118, 249, 250, 299-301}

La diversité des morphologies des nanoparticules de palladium s'étend des triangles, aux nanoplaques hexagonales³⁰², des particules rectangulaires³⁰³ aux tores monocristallins³⁰⁴, des nanofeuillets^{272, 305, 306} jusqu'aux nanoballes poreuses¹²³, reportées récemment par notre groupe.

Du fait de ses nombreuses applications potentielles, la synthèse de nanofils de palladium représente un challenge actuel.⁵⁰⁻⁵² Il a été également reporté que des nanofils de palladium très fins (2 à 3 nm de diamètre) présentent des propriétés ferromagnétiques à température ambiante alors que macroscopiquement, le palladium est paramagnétique.^{307, 308}

Bien que de très nombreuses synthèses de nanofils ont été publiées avec des métaux tels que l'or ou l'argent, la formation de nanofils de palladium reste très marginale dans la littérature. En effet, l'anisotropie de la structure cristalline est supposée être le moteur de la croissance anisotrope des nanostructures. De fait, la croissance unidimensionnelle de Pd est plutôt inattendue en raison de son réseau cubique symétrique.

D'autre part, la cinétique de réduction et de croissance est un point critique pour le contrôle de la taille et de la forme des nanoparticules. C'est un paramètre essentiel dans l'obtention de nanostructures de palladium 1D et 2D.^{242, 295, 302, 306} Par exemple, pour la synthèse de nanofeuillets³⁰⁶ ou de nanoplaques^{295, 302} de palladium, il est primordial de contrôler la vitesse de réduction à l'étape de la formation des germes afin que cette étape soit lente.

Plusieurs méthodes ont été employées pour la synthèse de nanofils de palladium : Il existe des méthodes électrochimiques, avec ou sans «template» permettant l'obtention de nanofils.^{309,299 310, 311} Un procédé d'électrodéposition du palladium dans les angles de marches de graphite^{299, 310} ou dans des membranes poreuses d'oxyde d'aluminium³¹¹. Une autre voie d'accès à ces nanofils de palladium est l'emploi de la technique de lithographie^{312,313} Une approche chimique pour la synthèse de nanofils de tailles comprises entre le nanomètre et le micromètre a été réalisée en employant le confinement induit par des membranes de polycarbonate.³¹⁴ Des nanofils ultra-fins, de diamètre de quelques nanomètres, avec un très grand rapport d'aspect ont été réalisés en employant des nanofils de Te, à la fois comme agent réducteur et agent de confinement sacrificiel.³¹⁵ Une synthèse de nanofils de diamètre contrôlé a été réalisée en 2001 en imprégnant l'espace libre d'une matrice silicée mésoporeuse de complexes organo-métalliques de palladium puis en effectuant un traitement thermique permettant de dégrader la partie organique du complexe et de former des nanofils de palladium. Le contrôle du diamètre est réalisé en employant différents types de silices.³¹⁶

4.1.2 RESULTATS ET DISCUSSION

Le précurseur employé pour ces expériences, $\text{Pd}_2(\text{DBA})_3$, est un produit utilisé par de nombreuses équipes de recherche.^{306, 317} Chaudret et al. ont préparé des nanoparticules sphériques de palladium en employant ce précurseur en milieu organique, en présence et en l'absence de polymères, comme le PVP, de divers dérivés de la cellulose, d'hexadécylamine, ou de ligands carbonyles et phosphines,

ou avec CO .³¹⁸⁻³²⁰ Ce précurseur a été également employé pour la synthèse de nanofeuilles de palladium.³⁰⁶

Nous avons employé des mésophases hexagonales dopées en $\text{Pd}_2(\text{DBA})_3$ dans l'espace confiné des cylindres de la phase organique afin de synthétiser des nanofils de palladium.

Avant le traitement à l'hydrazine, les mésophases dopées au $\text{Pd}_2(\text{DBA})_3$ sont ambrées, transparentes et biréfringentes. Cette biréfringence révèle une structure anisotrope, confirmée par les mesures de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Le spectre de SAXS, présenté *Figure 95* présente les caractéristiques d'une mésophase hexagonale, avec trois pics de Bragg dont les positions sont dans les ratios $1:3^{1/2}:2$ avec un paramètre de maille d_c de 18,9 nm. Le diamètre d'un tube est d'environ 15,6 nm.

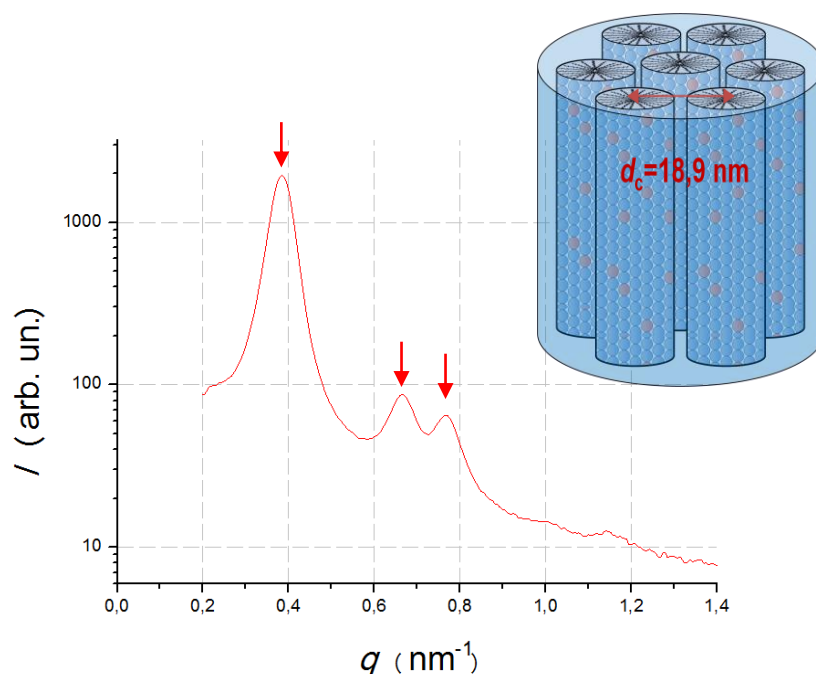


Figure 95 : A gauche, spectre obtenu par SAXS de la mésophase hexagonale dopée en palladium, les flèches pointent les trois premiers pics de Bragg, à droite, schéma de la structure de la mésophase.

Le cristal liquide formé est employé comme un moule permettant la mise en forme de nanostructures de palladium. L'exposition de la mésophase à des vapeurs d'hydrazine provoque un changement lent et continu de couleur de la mésophase, de l'ambré transparent vers le noir opaque au bout de plusieurs heures (48 h). Cette évolution signe la formation progressive des nanostructures de palladium, grâce à la diffusion lente de l'hydrazine à l'intérieur de la mésophase. L'hydrazine permet l'hydrogénation des liaisons insaturées du ligand (DBA), permettant la libération progressive

de Pd(0), qui s'agrège pour former les clusters de palladium. Généralement, l'hydrogénation de molécules organiques insaturées est thermodynamiquement favorable mais nécessite l'emploi d'un catalyseur à température ambiante pour activer l'hydrogène, ici, le rôle de catalyseur est sans doute joué par les atomes ou les clusters de palladium libérés et induits dans les premiers temps de la réaction. Ces clusters coalescent afin de former finalement des nanostructures de palladium.

Les nanostructures métalliques formées sont facilement extraites de la mésophase par l'addition d'un agent déstabilisant, le 2-propanol. Plusieurs lavages sont nécessaires afin d'éliminer la majeure partie des molécules de surfactant, permettant l'observation des nanostructures en microscopie électronique en transmission. Les images de microscopie, présentées dans la *Figure 96*, révèle la formation de nanofils de palladium. Les nanofils ont un diamètre uniforme de 4 à 5 nm et une longueur de plusieurs micromètres.

Les images de microscopie montrent que la synthèse est extrêmement sélective puisque qu'elle ne conduit pratiquement qu'à des nanofils, seule une très faible proportion de nanoparticules sphériques a été observée. La SAED réalisée sur une assemblée de nanofils de palladium présente cinq anneaux correspondant à la phase Cubique Faces Centrées (CFC) du palladium (cf. *Figure 96*, encart de l'image a)

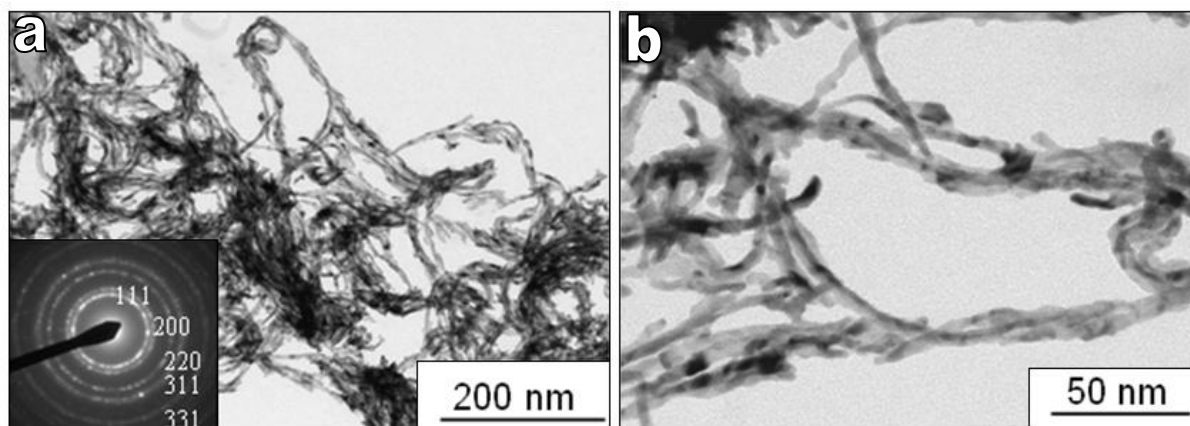


Figure 96 : (a, b) Images de microscopie électronique en transmission de nanofils de palladium (à deux échelles différentes) et SAED correspondante en encart, synthétisées par la mise en contact de vapeur d'hydrazine avec une mésophase hexagonale composée de CTAB, 1-pentanol, 0,1 M de NaCl dans l'eau, et avec le complexe métallique $\text{Pd}_2(\text{DBA})_3$ dissout dans le toluène.

Les clichés de microscopie haute résolution mettent en évidence que les nanofils peuvent présenter de larges domaines monocristallins (plus de 30 nm) avec un paramètre de maille de 0,228 nm, attribué aux plans (111) du palladium cubique face centrées CFC du palladium, suggérant une

croissance suivant la direction $\langle 111 \rangle$ du nanofil (cf. *Figure 97*, a et encart). Certains nanofils sont constitués de monodomaines plus petits (4-6 nm). La croissance est alors perturbée et la structure présente des plans de macles entre les différents monodomaines (cf. *Figure 97*, b). Les doubles traits blancs correspondent au paramètre de maille relevé sur le cliché, attribué comme précédemment aux plans (111). La croissance s'effectuerait de même selon la direction $\langle 111 \rangle$ (cf. *Figure 97*, b encart). Le cliché de transformée de Fourier (FFT) confirme la désorientation des plans atomiques le long du nanofil.

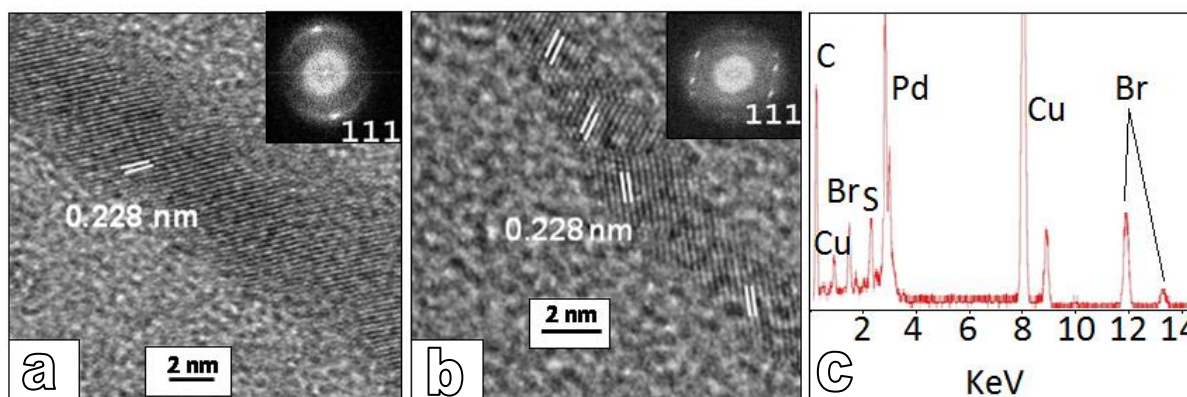


Figure 97 : Images HRTEM, avec en encart la FFT correspondante, de a) un nanofil de palladium présentant une croissance cristalline selon une direction unique et b) un nanofil de palladium présentant une croissance fragmentée (c) Spectre EDX d'un nanofil.

La spectroscopie d'analyse des rayons X dispersive en énergie (EDS) réalisée sur les nanofils de palladium confirme la composition métallique des nanofils, mais révèle également la présence de brome, en faible proportion, provenant du surfactant CTAB, même après plusieurs cycles de lavage (cf. *Figure 97*, c).

Rôle de la mésophase et des surfactants

Le rôle primordial de la mésophase hexagonale dans la mise en forme des nanofils de palladium est mis en lumière par la comparaison avec une solution de référence, contenant le $\text{Pd}_2(\text{DBA})_3$ dans le toluène à la même concentration ($1,5 \times 10^{-3}$ M). Cette solution est exposée à des vapeurs d'hydrazine. La réaction de décomposition du complexe organométallique se réalise très rapidement car le toluène n'est pas confiné à l'intérieur des tubes de la mésophase hexagonale. Des nanoparticules de palladium en symétrie CFC sont formées en moins d'une heure. Après six heures, de gros agrégats entre 30 et 50 nm de diamètre sont obtenus (Cf. *Figure 98*). Un temps d'exposition plus long aux vapeurs d'hydrazine conduit à la formation d'agrégats de taille plus importante et entraîne la sédimentation des particules.

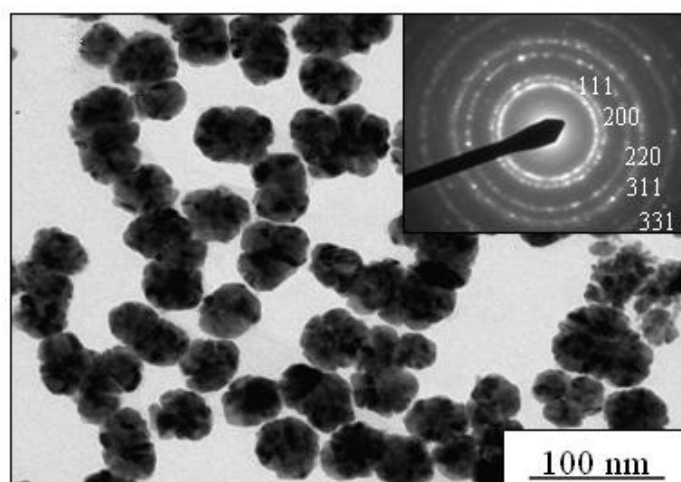


Figure 98 : Agrégats de palladium formés grâce au traitement par l'hydrazine d'une solution de $\text{Pd}_2(\text{DBA})_3$ ($1,5 \times 10^{-3} \text{ M}$) pendant 6h ; l'encart présente la SAED correspondante.

Les mêmes expériences ont été réalisées dans des mésophases hexagonales formées par d'autres surfactants, le SDS et le CPC. A la fin de la réaction avec l'hydrazine, les mésophases adoptent une couleur noire. Les images de microscopie, présentées Figure 99, mettent en évidence la formation de nanoparticules avec une taille moyenne de 4 à 5 nm. Ces expériences de contrôle confirment une fois encore le rôle essentiel du CTAB dans la formation des nanostructures anisotropes.

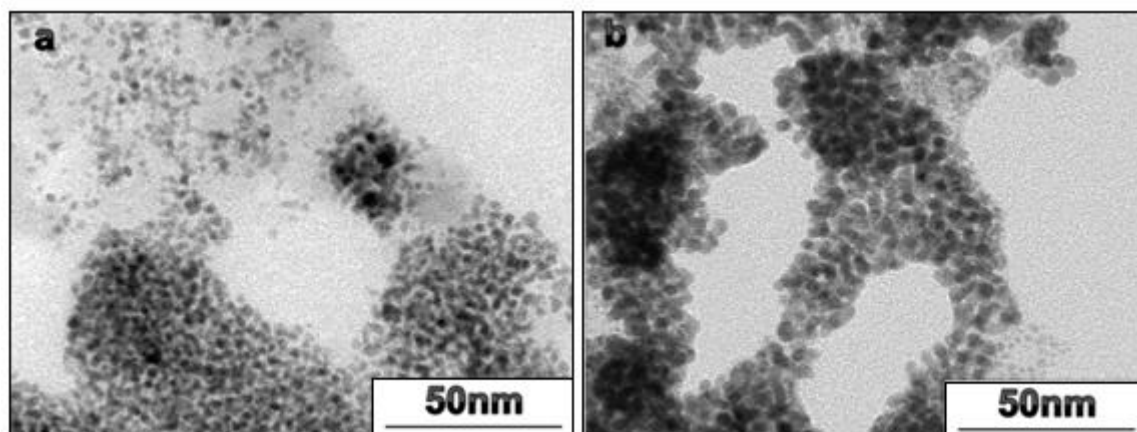


Figure 99 : Images TEM présentant la morphologie des nanoparticules de palladium préparées par décomposition du $\text{Pd}_2(\text{DBA})_3$ par les vapeurs d'hydrazine (a) dans une mésophase hexagonale réalisée avec a) du SDS b) du CPCl.

En général, la forme des nanomatériaux est extrêmement dépendante des vitesses de croissance des différents plans cristallins de faible indice.³²¹⁻³²³ Dans notre cas, la décomposition du ligand (DBA) conduit à la formation de complexes de palladium instables qui collapent en clusters métalliques.

Ces clusters s'agrègent probablement à l'interface des cylindres de CTAB formant des nanofils. Le CTAB s'adsorbe préférentiellement sur les facettes (100) du palladium, inhibant de fait la croissance cristalline le long de la direction $\langle 100 \rangle$ et facilitant la croissance des nanofils le long de la direction $\langle 111 \rangle$.

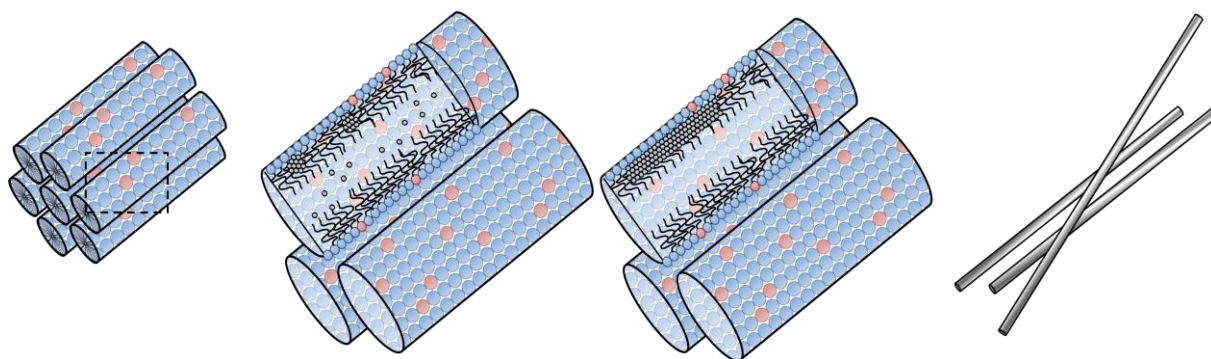


Figure 100 : Schéma de la synthèse de nanofils de palladium en mésophases hexagonale par décomposition du complexe $\text{Pd}_2(\text{DBA})_3$ par l'hydrazine

D'autre part, il est possible que les halogénures présents aux interfaces de la mésophase jouent un rôle. Plusieurs études ont montré que ceux-ci, s'adsorbent fortement à la surface des structures de palladium.^{324, 325} Les bromures s'adsorbent préférentiellement à la surface des facettes (100). L'adsorption forte des bromures à la surface du palladium est confirmée par le spectre EDS, obtenu après de nombreux lavages des nanostructures métalliques, et qui présente toujours un fort signal correspondant au brome (cf. Figure 97, c).

De par ces deux aspects, le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) est considéré à la fois comme un agent complexant et comme un agent structurant à travers la stabilisation des facettes (100).

La formation lente des nanostructures, par la diffusion progressive des vapeurs d'hydrazine dans un milieu visqueux, est probablement un facteur important dans l'obtention de très longs nanofils.

Nous avons synthétisé des nanofils de palladium fins, (4-5 nm) uniformes, avec un très grand rapport d'aspect grâce à l'emploi de matrices molles comme milieu de confinement pour la croissance des nanostructures métalliques. Nos expériences montrent qu'à la fois le confinement et la nature du surfactant sont essentiels dans l'obtention de nanofils de palladium. Ces nanofils sont très facilement extraits des mésophases hexagonales dans lesquels ils ont été synthétisés et sont actuellement à l'essai dans plusieurs applications potentielles, notamment en électrocatalyse et en tant que capteurs.

4.2 SYNTHÈSE DE NANOSTRUCTURES POLYMERES DANS LA PHASE ORGANIQUE DES MESOPHASES HEXAGONALES

4.2.1 INTRODUCTION

La synthèse de nanostructures polymères de morphologie contrôlée a fait l'objet de nombreuses publications ces 30 dernières années. Plusieurs méthodes différentes ont été explorées afin d'obtenir des polymères nanoscopiques.

La littérature de la dernière décennie témoigne d'un intérêt croissant pour la synthèse et l'étude des propriétés et des applications des polymères 1D. Différentes stratégies de synthèse pour les nano-objets 1D, tels que les bâtonnets, les fils, les fibres, les rubans, voir des composites³²⁶, sont possibles, avec ou sans template.

Le LCP en collaboration avec le L2C et l'IEM avaient montré que l'on pouvait synthétiser des nanofils de polymères conducteurs par polymérisation radiolytique ou photochimique du monomère, confiné dans les tubes de solvant organique d'une mésophase hexagonale.¹²⁵

Afin de réaliser des structures polymères modèles, nous avons choisi d'employer le méthacrylate de méthyle (MMA). Cette molécule comporte une double liaison, et est donc particulièrement réactive sous rayonnement ionisant. Le méthacrylate de méthyle polymérise selon un processus en chaîne, en opposition à la polymérisation par étape.

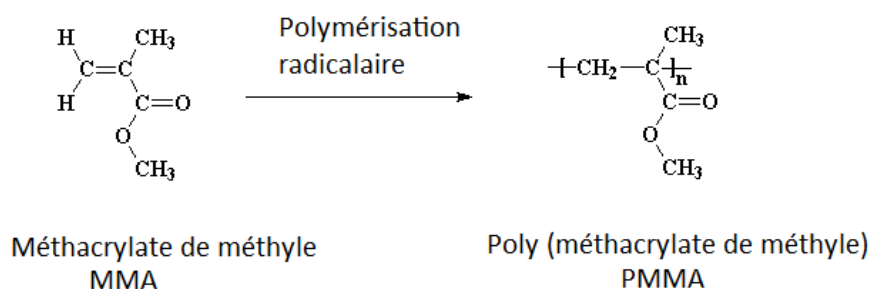


Figure 101: Illustration de la polymérisation du Méthacrylate de méthyle (MMA) en Poly Méthacrylate de Méthyle (PMMA)

Les caractéristiques principales de la polymérisation en chaîne sont la formation de molécules de poids moléculaire élevé dès le début de la réaction et l'augmentation du nombre de chaînes polymères, sans modification de la longueur, proportionnellement au temps de réaction.

Les études précédentes sur le MMA ont permis de calculer les vitesses de polymérisation en fonction du débit de dose sous l'irradiation gamma.³²⁷ Detrick et *al.* ont étudié l'influence de la présence de l'inhibiteur généralement employé pour stabiliser la solution de monomères de MMA, l'hydroquinone, sur la cinétique de polymérisation. Cette dernière n'en est pas modifiée, mais la polymérisation apparaît après un certain temps d'induction sous irradiation.³²⁸ L'équipe de Mohan et *al.* a démontré que la vitesse de polymérisation diminue lorsque la concentration en MMA diminue, dû à l'incorporation de molécules de solvant dans le polymère.³²⁹ La mise en forme du MMA a été explorée dans de nombreuses publications, par exemple par l'emploi de microémulsions³³⁰ pendant la polymérisation pour contraindre leur morphologie ou encore par utilisation d'acide¹⁴² pour générer de la porosité après polymérisation.

Cette dernière partie du chapitre 4 concerne la synthèse par la méthode template en mésophase hexagonales de nanofils polymères de poly (méthacrylate de méthyle).

4.2.2 RESULTATS ET DISCUSSION

Nous avons repris le système Eau/CTAB/Cyclohexane/pentanol dont les caractéristiques en présence de sel ont été présentées dans le *Chapitre III*. Nous avons réalisé diverses études en introduisant des monomères de méthacrylate de méthyle (MMA) dans la phase organique de la mésophase et en les soumettant à une polymérisation radicalaire. Nous nous sommes particulièrement attachés à la *modification de la teneur en MMA* dans la phase organique, et à l'effet de la *modification de la taille des tubes* sur la taille du polymère synthétisé.

4.2.2.1 MODIFICATION DE LA TENEUR EN MMA

En premier lieu, nous avons étudié la stabilité de la mésophase hexagonale au regard de l'insertion d'une plus ou moins grande proportion de MMA solubilisé dans la phase organique.

Nous avons réalisé un éventail de solutions de mélange cyclohexane/ MMA, de 0 à 100% en MMA, avec lesquelles nous avons préparé les mésophases selon les proportions reportées dans le *Tableau 18*. Les spectres SAXS de ces mélanges ont été enregistrés et sont présentés dans la *Figure 102*.

| Composition échantillons | CTAB | Phase aqueuse | | Phase organique | | | | Pentanol (μL) | Échantillons | | | |
|-----------------------------|-------|-------------------------|--------|------------------|-------------------------------|---------------------|-------------|------------------|-----------------------------------|-----------------|--|-----------------|
| | | Eau + [Sels] | Total | | | Cyclohexane (ml) | MMA (ml) | | Avant irradiation | | Après irradiation | |
| | | | Volume | Dopage en MMA | [C] _{MMA} (mol/L) | | | | Diamètre tube par SAXS (nm) | Dose γ (kGy) | Diamètre tubes par SAXS (nm) | Dose γ (kGy) |
| | | | | | | | | | | | | |
| | 1,03g | 2g eau + [NaCl]=0,1M | 2,98 | 0% | 0 | 2,98 | 0 | 240 | 14,0 | 0 γ | Pas de tube observable en raison de la transmission de l'échantillon quasi-nulle | 45 h γ |
| | | | | 10% | 0,94 | 2,68 | 0,3 | 190 | 14,8 | | | |
| | | | | 20% | 1,89 | 2,38 | 0,6 | 110 | 13,7 | | | |
| | | | | 30% | 2,80 | 2,09 | 0,89 | 70 | 14,1 | | | |
| | | | | 40% | 3,74 | 1,79 | 1,19 | 20 | 14,9 | | | |
| | | | | 50% | 4,69 | 1,49 | 1,49 | 20 | 14,3 | | | |
| | | | | 60% | 5,64 | 1,19 | 1,79 | 10 | 14,5 | | | |
| | | | | 70% | 6,58 | 0,89 | 2,09 | 0 | 13,8 | | | |
| | | | | 80% | 7,49 | 0,60 | 2,38 | 0 | Pas de tube | | | |
| | | | | 90% | 8,44 | 0,30 | 2,68 | 0 | Pas de tube | | | |
| | | | | 100% | 9,38 | 0 | 2,98 | 0 | Pas de tube | | | |

Tableau 18 : Résumé des mesures des rayons des tubes obtenues par SAXS dans les mésophases hexagonales dopées en MMA dans la phase organique

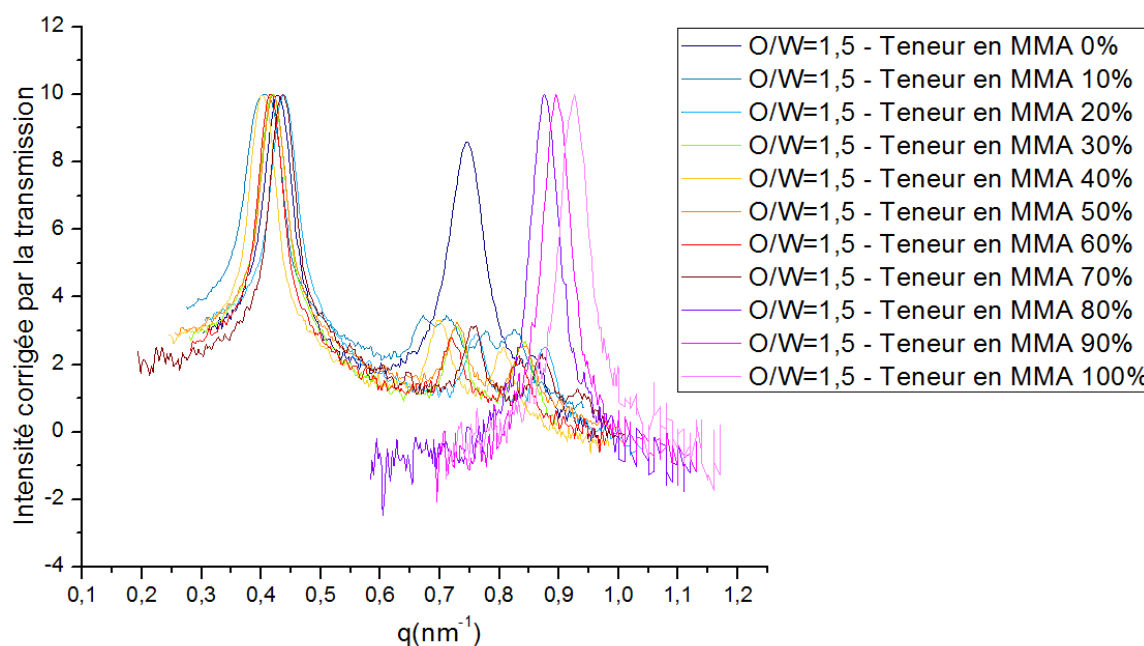
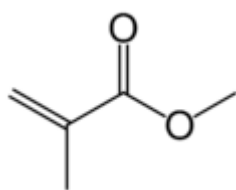


Figure 102 : SAXS de mésophases O/W=1.5 dopées avec différentes teneurs en MMA de 0% à 100% en masse

Les mélanges réalisés avec les différentes compositions de la phase organique de 0 à 100 % en MMA en masse par rapport au cyclohexane ne sont pas tous des mésophases hexagonales. Au-delà d'un

dopage de 70 % massique en MMA, la structure hexagonale est perdue et conduit à la formation d'un mélange blanc laiteux instable dans le temps.

Cette déstabilisation de l'auto-assemblage en présence d'une concentration trop élevée en MMA a été reliée au fait que le MMA joue le rôle de co-surfactant. En effet, les quantités de pentanol introduites (cf. *Tableau 18*) diminuent avec l'augmentation de la proportion de MMA dans la phase organique. Or, le rôle du pentanol est de d'augmenter le rayon de courbure et la flexibilité de l'auto-assemblage, donc si les mélanges avec une proportion croissante de MMA nécessitent de moins en moins de pentanol, c'est que le MMA joue également le rôle de co-surfactant.



Le fait que le MMA puisse jouer le rôle de co-surfactant peut être expliqué par sa structure : sa partie polaire de la molécule se place à la surface du tube en contact avec la phase aqueuse et la partie apolaire, de volume quasiment identique que la partie polaire contribue à décourber l'auto-assemblage.

Pour augmenter le dopage en MMA dans la phase organique, il faudrait employer un co-surfactant qui permettrait non pas de d'augmenter mais de réduire le rayon de courbure de l'auto-assemblage, de façon à contrer l'effet du MMA. Nous pourrions utiliser un alcool avec une très longue chaîne carbonée (supérieure au C₁₆ du CTAB) comme le docosanol (C₂₂) par exemple, ou avec plusieurs chaînes carbonées (un glycérol par exemple).

L'observation en microscopie électronique en transmission des échantillons n'est rendue possible que par l'ajout d'un agent de contraste. En effet, les polymères synthétisés sont organiques, donc avec des noyaux atomiques légers, et non conducteurs, ils ne permettent pas par conséquent l'obtention d'un contraste suffisant. L'ajout de noyaux atomiques lourds tels que l'uranyle permet d'imager les échantillons. La *Figure 103*, réalisée sur les polymères obtenus dans une mésophase hexagonale O/W=1,5 dopée à 30 % en MMA, montre la formation de nanofils polymères. Le diamètre des nanofils observés est de seulement 6,9 nm contre une taille de tube de 14,1 nm. Ces nanofils s'autoassemblent pour former des nanostructures géométriques de taille micrométriques. La limitation de la taille des nanofils par rapport à la taille du tube est sans doute due au fait que le dopage n'est ici que de 30 % en MMA. Nous avons réalisé par la suite des dopages plus importants jusqu'à 70 % en MMA qui ont été étudiés en SAXS mais les nanostructures polymères formées par radiolyse de ces mésophases dopées n'ont pas été encore imagées.

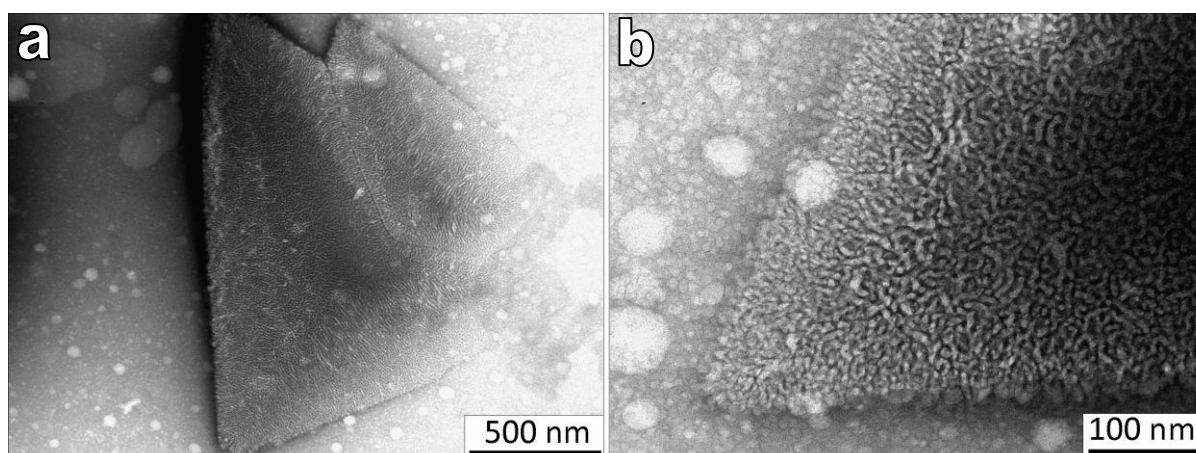


Figure 103 : Images de microscopie électronique en transmission d'un échantillon contenant 30% de MMA dans une mésophase de $O/W=1,5$, irradié 30 heures à un débit de dose de $1,85 \text{ kGy.h}^{-1}$ et contrasté par l'ajout d'acétate d'uranyle, à différentes échelles.

La réalisation de nanofils polymères est donc réalisable grâce à une polymérisation radiolytique, en employant le confinement conféré par la phase organique des mésophases hexagonales.

4.2.2.2 MODIFICATION DE LA TAILLE DES TUBES DE LA MESOPHASE

Dans la seconde partie de ce travail, nous présenterons les résultats préliminaires concernant la formation de nanofils polymères de MMA de diamètre contrôlable, en utilisant la méthode template en mésophase hexagonale. Cette étude a été réalisée à une concentration en MMA permettant la réalisation de mésophase hexagonale, déterminée dans la partie précédente.

Nous avons choisi sciemment un dopage de 30 % en MMA plutôt qu'un dopage à 60 ou 70 % qui pourrait être plus intéressant au vu des résultats de la partie précédente. En effet, lorsque le dopage augmente, il devient ardu voir impossible de réaliser une mésophase hexagonale aux O/W importants.

Les spectres des mésophases dopées à 30 % en MMA avec des O/W croissants de 1 à 6,68 sont présentés dans la Figure 104. L'ensemble des mésophases formées présentent les pics dans les ratios caractéristiques d'auto-assemblages hexagonaux. Les données extraites de ces spectres sont reportées dans le Tableau 19, avec le diamètre des tubes correspondant à chaque O/W .

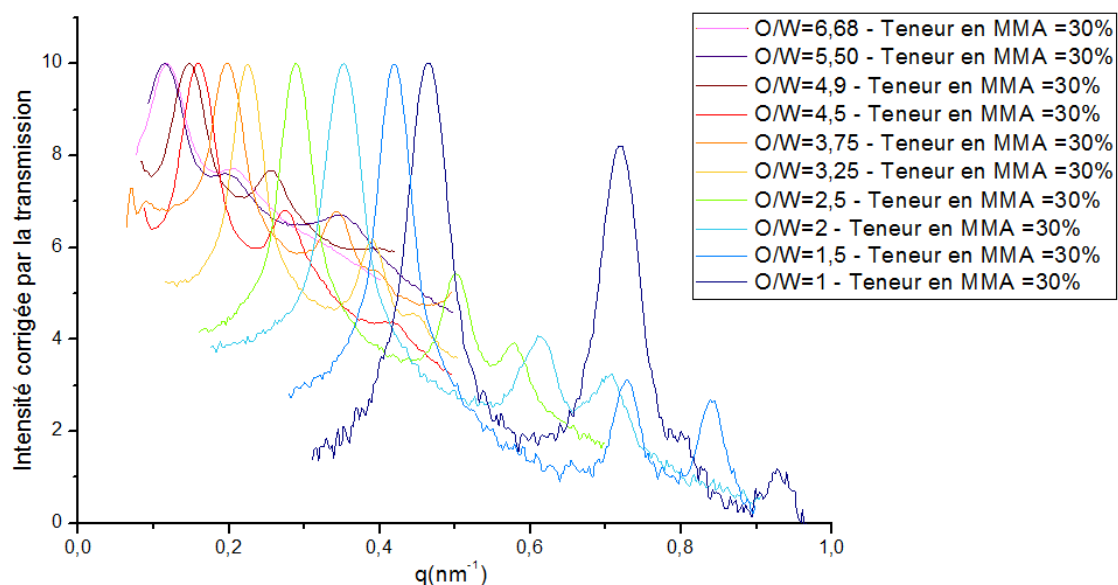


Figure 104 : SAXS des mésophases hexagonales de O/W croissants de 1 à 6,68 avec une teneur en MMA de 30%

| Composition échantillons | CTAB(g) | Phase aqueuse | Phase organique | | | Pentanol (μL) | Échantillons | | | |
|--------------------------|------------|---------------|-----------------|------------------|----------|---------------|-----------------------------|--|-----------------------------|--------------|
| | | Eau + [NaCl] | Total (ml) | Cyclohexane (ml) | MMA (ml) | | Avant irradiation | | Après irradiation | |
| | | | | | | | Diamètre tube par SAXS (nm) | Dose γ (kGy) | Diamètre tube par SAXS (nm) | Dose γ (kGy) |
| | | | | | | | | | | |
| 1,03g 2g eau | [NaCl]=0,1 | 2,98 | 2,09 | 0,89 | 70 | 14,4 | 0 γ | Pas de tube observable en raison de la transmission de l'échantillon quasi-nulle | 45 h γ | |
| | [NaCl]=0,2 | 4,00 | 2,80 | 1,20 | 90 | 17,9 | | | | |
| | [NaCl]=0,3 | 4,94 | 3,46 | 1,48 | 120 | 22,4 | | | | |
| | [NaCl]=0,4 | 6,48 | 4,54 | 1,94 | 140 | 29,9 | | | | |
| | [NaCl]=0,5 | 7,46 | 5,22 | 2,24 | 130 | 34,5 | | | | |
| | [NaCl]=0,6 | 8,95 | 6,26 | 2,69 | 150 | 44,3 | | | | |
| | [NaCl]=0,7 | 9,75 | 6,82 | 2,93 | 160 | 47,7 | | | | |
| | [NaCl]=0,8 | 10,89 | 7,62 | 3,27 | 150 | 61,4 | | | | |
| | [NaCl]=1 | 13,18 | 9,22 | 3,96 | 170 | 60,3 | | | | |

Tableau 19 : Résumé des mesures des rayons des tubes obtenues par SAXS dans les mésophases hexagonales en faisant varier le rapport O/W de 0,1 à 1M

L'étude SAXS des mésophases après irradiation n'est pas réalisable car la polymérisation du MMA conduit à l'opacification totale de l'échantillon. Des études précédentes avec d'autres polymères conducteurs au sein du groupe avaient montré la conservation de la géométrie hexagonale après irradiation,¹²⁵ en accord avec les résultats obtenus en mésophases dopées uniquement en NaCl, présentées dans le *Chapitre III*.

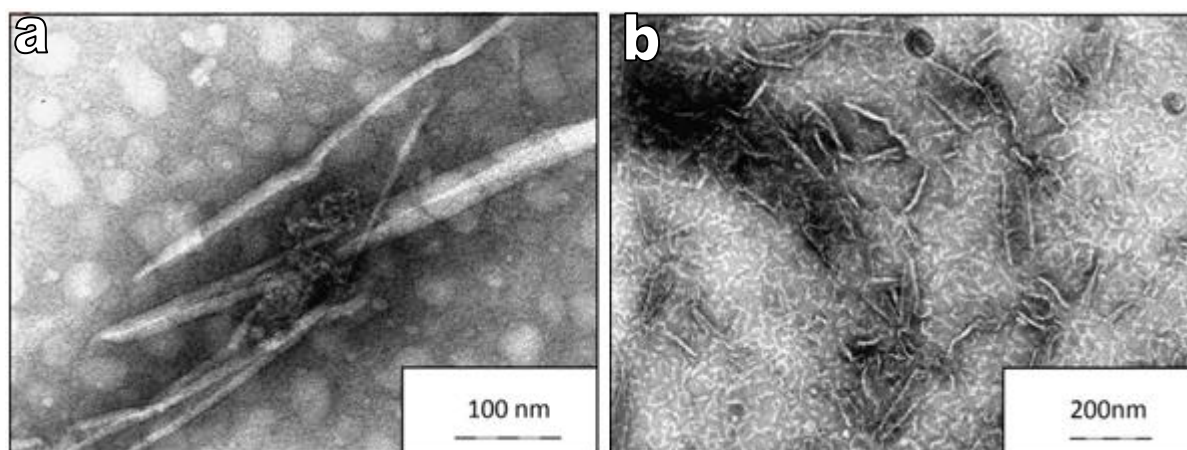


Figure 105 : Images obtenues par Microscopie électronique en transmission sur des échantillons contrastés par l'acétate d'uranyle avec des tailles de tubes croissantes O/W égal à a) 2,5 b) 4,9

Les images obtenues par microscopie électronique en transmission (cf. Figure 105, en employant l'acétate d'uranyle, se sont avérées assez difficiles à analyser. L'apparition d'artefacts ne peut pas être écartée, et il est nécessaire de recouper les informations à travers d'autres techniques d'observation des échantillons, comme par exemple l'AFM. Quelques mesures d'AFM ont été réalisées en collaboration avec Rana Fahra de l'Université Paris VI (cf. Figure 106). Elles permettent de confirmer la présence de nanofils polymères, grâce à l'utilisation combinée du mode de tomographie et de contraste de phase, mais le manque de précision de l'appareil d'AFM employé est un frein à la caractérisation de la taille des nanofils en fonction des différents O/W.

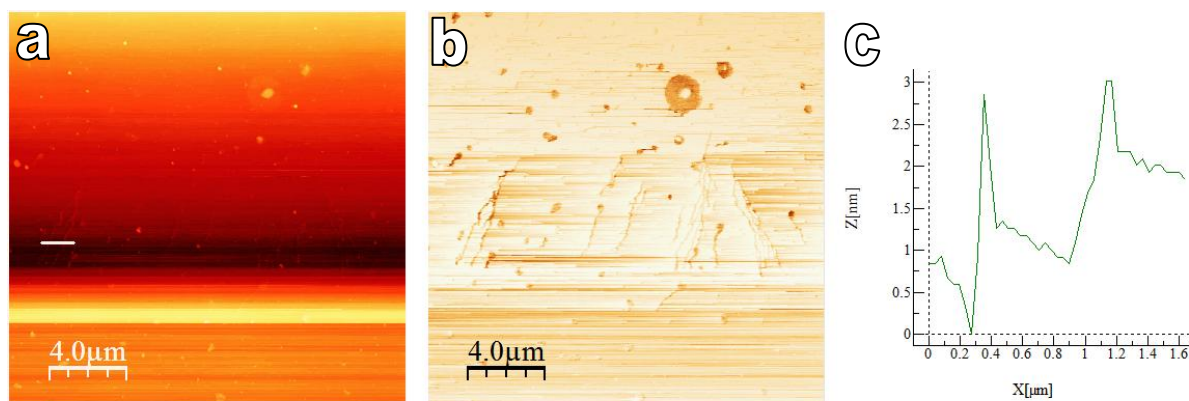


Figure 106 : Clichés obtenus en AFM pour a) la représentation topographique et b) le contraste de phase de nanofils de MMA déposés sur un substrat silicium préalablement préparé, extrait d'une mésophase O/W = 0, à 30% en monomère dans le cyclohexane, irradiée 50h avec un débit de dose de $1,85 \text{ kGy.h}^{-1}$ la figure c) représente le profil enregistré le long du trait blanc présent dans la figure a).

Lors de cette étude, des mésophases hexagonales dopées avec des monomères de MMA et gonflées avec plus ou moins de solvant organiques ont été synthétisées. Leur irradiation a conduit à la

formation de nanofils de PMMA. La caractérisation de ces polymères est encore en cours. Des mesures de SEM haute-résolution peuvent être envisagées pour poursuivre cette étude. La réalisation de mésophases hexagonales de différents O/W avec la phase organique formée à 100 % en MMA, en employant un co-surfactant plus adapté que le 1-pentanol, pourraient également faire partie des futurs travaux sur ce sujet.

4.3 CONCLUSION DU CHAPITRE

Nous avons utilisé les mésophases gonflées hexagonales comme matrices pour la synthèse de nanomatériaux métalliques et polymères. Nous avons utilisé la phase huile (soit l'espace interne des cylindres) comme nanoréacteurs. Des précurseurs (complexes métalliques ou monomères) sont introduits dans la phase huile.

Les rendements de réduction radiolytiques dans le cyclohexane (solvant non polaire) sont très faibles. Nous avons donc induit les nanostructures métalliques par méthode chimique. La diffusion lente de l'hydrazine dans la mésophase permet de déstabiliser le précurseur de Pd^0 ($\text{Pd}_2(\text{DBA})_3$) et de synthétiser des nanofils de palladium. Ces nanofils sont polycristallins et font environ 4 nm de diamètre et quelques microns de long. Nous avons montré le rôle du confinement et de la nature du surfactant (CTAB) dans la formation de ces nanofils de Pd. Néanmoins cette méthode ne permet pas de moduler le diamètre des nanofils.

Ces nanofils pourraient avoir des applications en catalyse, électrocatalyse et détection d'hydrogène.

Des précurseurs monomères (MMA) ont été introduits dans la phase huile. Nous avons montré qu'une quantité importante de monomère pouvait être introduite dans le cyclohexane sans déstructurer la mésophase hexagonale (jusqu'à 70 % en masse). On peut aussi augmenter de manière contrôlée le diamètre des cylindres contenant le MMA. La polymérisation du MMA conduit à la formation de nanofils de polymère. La caractérisation de ces nanofils n'est pas aisée mais il semble que le diamètre des nanofils de polymère soit modulable. Des expériences complémentaires de microtomie seront prochainement réalisées.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Des matériaux nanostructurés de différentes morphologies métalliques et polymères peuvent être synthétisés en utilisant des matrices molles constituées par des mésophases formées par un système quaternaire (eau salée/cyclohexane/surfactant/cosurfactant). Ces mésophases sont stables à l'irradiation et dans une grande gamme de pH. Elles peuvent être dopées fortement en sels métalliques. Nous avons montré que l'on pouvait gonfler le diamètre des cylindres d'huile (cyclohexane) d'un facteur 5 (de 10 à 55 nm). Des synthèses de nanomatériaux peuvent être réalisées dans les phases confinées aqueuse ou non aqueuse (cyclohexane ou heptane).

La radiolyse permet de réduire les ions métalliques de manière homogène dans le milieu sans déstructurer la mésophase. Des nanoballes bimétalliques Pt-Pd de porosité 3D ont été synthétisées. Ces nanostructures tout à fait originales sont constituées de nanofils interconnectés formant des cellules hexagonales. Nous avons montré que la taille des cellules était contrôlée par la taille des tubes de cyclohexane, montrant l'effet d'empreinte de la mésophase sur la nanostructure. Différentes techniques de caractérisation ont montré que le platine et le palladium étaient distribués de manière homogène dans la nanostructure. On n'observe pas de phénomène de ségrégation. Des nanoballes de porosité et composition contrôlées ont ainsi été synthétisées. Ces nanostructures peuvent être extraites facilement de la mésophase par simple lavage à l'éthanol et centrifugation. Ces nanostructures peuvent être obtenues en quantités relativement grandes puisque les mésophases peuvent être dopées en concentrations élevées en sels métalliques. Nous avons montré le rôle du surfactant, de la cinétique de réduction et des potentiels redox des réducteurs dans la formation des nanoballes poreuses. Des simulations réalisées lors de mon séjour à l'IPYCIT (San Luis Potosi, Mexique) ont permis de comprendre comment ces nanostructures de porosité 3D avec des cellules hexagonales se formaient.

L'irradiation de ces mésophases hexagonales dopées en sels de Pt et germes d'or a permis la synthèse de nanostructures originales formées d'un cœur riche en or recouvert d'une couche poreuse de Pt formée de nanofils interconnectés.

Des nanomatériaux métalliques et polymères ont également été synthétisés dans ces mésophases contenant les précurseurs confinés dans la phase huile (cylindres de cyclohexane ou de toluène).

Des nanofils de Pd ont été synthétisés par réaction lente par l'hydrazine. Nous avons montré que le confinement et la nature du surfactant (CTAB) avait un rôle important dans la formation de ces fils.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la synthèse de nanofils de polymères. Nous avons montré que la phase huile pouvait être fortement chargée en monomère et que le diamètre des cylindres

pouvait être ajusté. L'irradiation du MMA confiné dans la phase huile permet sa polymérisation et la formation de nanofils. Ces études préliminaires sur les polymères sont en cours. Des caractérisations complémentaires des nanofils telles que la microtomie et la mesure de Tg (température de transition vitreuse) seront réalisées prochainement. Il sera en particulier intéressant de voir comment varie la Tg avec le diamètre des nanofils.

Nos travaux montrent que les mésophases hexagonales gonflées constituent des matrices de choix pour la synthèse de nanomatériaux métalliques ou polymères de morphologies variées. Nous avons montré que les nanoballes poreuses de Pt pouvaient contenir des molécules fluorescentes ou des quantum dots (semiconducteurs).

D'autre part, grâce à une collaboration avec Sandrine Lacombe (ISMO, Orsay) sur l'association des nanoparticules de Pt à la radiothérapie (en particulier à la hadronthérapie), nous avons testé les nanoballes poreuses de Pt pour cette application thérapeutique. L'association des nanoballes de Pt à l'irradiation permet d'augmenter les dommages majeurs comme les cassures de doubles brins de l'ADN. La toxicité de ces nanostructures a été évaluée. Ces nanoballes se sont révélées non-toxiques, ce qui est encourageant pour des applications thérapeutiques. Enfin, la fonctionnalisation des nanoballes par des objets fluorescents ou magnétiques (tels que des complexes ou clusters de gadolinium) pourrait permettre des applications en théranostique (thérapie associée à l'imagerie).

Nous nous intéresseront en particulier aux nanostructures 3D de porosité contrôlée. Il est intéressant d'étudier l'effet de la porosité sur l'activité catalytique et électrocatalytique des matériaux. Il y a très peu d'études sur ce sujet dans la littérature, probablement à cause du fait que jusqu'alors on ne disposait pas de matériaux métalliques avec des porosités différentes (mais contrôlées). Nous avons débuté une collaboration avec Didier Astruc (ISM, Bordeaux) sur l'étude de l'activité catalytique de nanoballes poreuses de Pd pour les réactions de Heck et Suzuki. On comparera les activités catalytiques de nanoballes de différentes porosités.

Les nanostructures bimétalliques synthétisées peuvent avoir des applications en catalyse, mais aussi en électrocatalyse, et en particulier pour les piles à combustible. Nous avons initié une collaboration avec Teko Napporn (IC2MP, Poitiers) sur les applications de ces nanostructures en électrocatalyse. Les premiers résultats obtenus avec les nanostructures Pt-Au pour différentes réactions (électro-oxydation du CO, de l'acide formique et du glucose) sont très prometteurs.

Nous utiliserons ces matrices molles pour la synthèse d'autres nanomatériaux bimétalliques 2D et 3D (Pt-Ru, Pt-Co, Pd-Cu...). Différents matériaux bimétalliques notamment à base de platine et de palladium seront développés. On cherchera à allier des métaux pour créer des synergies pour

différentes applications : catalyse, électrocatalyse (piles à combustible), stockage d'hydrogène, capteurs, SERS...

Des nanofils de polymères conducteurs de diamètres contrôlables seront synthétisés par radiolyse ou par photochimie (photo-polymérisation). Il sera intéressant d'étudier comment varient la conductivité et la Tg de ces fils avec le confinement 1D en collaboration avec F. Audonnet (Institut Pascal, Université Blaise Pascal à Clermont-Ferrand).

Enfin, des nanomatériaux hybrides : métal/polymère peuvent être générés dans ces mésophases par radiolyse en une synthèse radiolytique « one-pot ». Ces matériaux peuvent avoir des applications dans différents domaines : catalyse, électrocatalyse, capteurs...

REFERENCES

THESES DE DOCTORAT OU HDR EN LIEN AVEC CE SUJET :

- [a] *Synthèse radiolytique de nanoagrégats supportés à base de platine : Electrocatalyseurs pour piles à combustibles* – Bertrand Le Gratiet – **1995** – Université Paris-Sud XI
- [b] *Etude Structurale de solutions micellaires concentrées* - Thomas Zemb – **1985** – CEA Saclay
- [c] *Agrégats métalliques et clusters oligomères élaborés par voie radiolytique. Synthèse et caractérisation* – Nassira Keghouche – **1993** – Université de Constantine, Algérie
- [d] *Synthèse sous rayonnement de nanoagrégats métalliques, structure et propriétés thermodynamiques* – Jean-Louis Marignier – **1987** – Université Paris-Sud XI
- [e] *Nanoparticules Métalliques induites par Radiolyse : Confinement et Auto-assemblage* - Wafa Abidi – **2010** – Université Paris-Sud XI
- [f] *Synthèse de nouvelles nanostructures à base de Palladium : Application en électro-catalyse* - Faycal Ksar- **2010** – Université Paris-Sud XI
- [g] *Etude structurale des fluides complexes* - Marianne Impéror – **2007** - Université Paris-Sud XI

PUBLICATIONS :

1. Hunt, L., The true story of Purple of Cassius. *Gold Bulletin* **1976**, 9, (4), 134-139.
2. Beurdeley, C.; Beurdeley, M., *La Céramique chinoise - Le Guide du connaisseur*. 1974.
3. José-Yacamán, M.; Rendon, L.; Arenas, J.; Puche, M. C. S., Maya Blue Paint: An Ancient Nanostructured Material. *Science* **1996**, 273, (5272), 223-225.
4. Reibold, M.; Paufler, P.; Levin, A. A.; Kochmann, W.; Patzke, N.; Meyer, D. C., Materials: Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre. *Nature* **2006**, 444, (7117), 286-286.
5. Freestone, I.; Meeks, N.; Sax, M.; Higgitt, C., The Lycurgus Cup - A Roman Nanotechnology. *Gold Bulletin* **2007**, 40, (4), 270-277.
6. Faraday, M., The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1857**, 147, 145-181.
7. Roduner, E., Size matters: why nanomaterials are different. *Chemical Society Reviews* **2006**, 35, (7).
8. Kamat, P. V., Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, (32), 7729-7744.
9. Ghosh, S. K.; Pal, T., Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles: From Theory to Applications. *Chemical Reviews* **2007**, 107, 4797-4862.
10. Pluchery, O.; Carrière, M., Nanoparticules d'or. *Techniques de l'ingénieur* **2010**, NM900.
11. Mie, G., Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik* **1908**, 25, (3), 377-445.
12. Creighton, J. A.; Eadon, D. G., Ultraviolet-visible absorption spectra of the colloidal metallic elements. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1991**, 87, (24).
13. Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A., Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chemical Reviews* **2005**, 105, (4), 1025-1102.
14. Pinchuk, A.; Kreibig, U.; Hilger, A., Optical properties of metallic nanoparticles: influence of interface effects and interband transitions. *Surface Science* **2004**, 557, (1-3), 269-280.
15. Gans, R., Über die Form ultramikroskopischer Silberteilchen. *Annalen der Physik* **1915**, 352, (10), 270-284.
16. Abidi, W.; Selvakannan, P.; Guillet, Y.; Lampre, I.; Beaunier, P.; Pansu, B.; Palpant, B.; Remita, H., Gold based nanoparticles generated by radiolytic and photolytic methods. *Recent Patents on Engineering* **2010**, 4, (3), 170-188.
17. Sosa, I. O.; Noguez, C.; Barrera, R. G., Optical Properties of Metal Nanoparticles with Arbitrary Shapes. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, (26), 6269-6275.
18. Fuchs, R., Theory of the optical properties of ionic crystal cubes. *Physical Review B* **1975**, 11, (4), 1732-1740.
19. Gubin, S. P.; Koksharov, Y. A.; Khomutov, G. B.; Yurkov, G. Y., Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties. *Russian Chemical Reviews* **2005**, 74, (6), 489 - 520.
20. Papaefthymiou, G. C., Nanoparticle magnetism. *Nano Today* **2009**, 4, (5), 438-447.
21. Koksharov, Y. A., Magnetism of Nanoparticles: Effects of Size, Shape, and Interactions. In *Magnetic Nanoparticles*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2009; pp 197-254.
22. Delin, A.; Tosatti, E.; Weht, R., Magnetism in Atomic-Size Palladium Contacts and Nanowires. *Physical Review B* **2004**, 92, (5), 057201/1-057201/4.
23. Beck, R. D.; John, P. S.; Homer, M. L.; Whetten, R. L., Impact-Induced Cleaving and Melting of Alkali-Halide Nanocrystals. *Science* **1991**, 253, (5022), 879-883.
24. Aguado, A.; Jarrold, M. F., Melting and Freezing of Metal Clusters. *Annual Review of Physical Chemistry* **2011**, 62, (1), 151-172.
25. Link, S.; Wang, Z. L.; El-Sayed, M. A., How Does a Gold Nanorod Melt? *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104, (33), 7867-7870.
26. Delcourt, M. O.; Belloni, J., Capture de précurseurs de l'hydrazine par les ions Cu⁺ au cours de la radiolyse de l'ammoniac liquide. *Radiochemical and Radioanalytical Letters* **1973**, 13, 329-338.

27. Khatouri, J.; Mostafavi, M.; Amblard, J.; Belloni, J., Ionization potential of clusters in liquids. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters* **1993**, 26, (0), 82-86.
28. Belloni, J., Nucleation, growth and properties of nanoclusters studied by radiation chemistry. Application to catalysis. *Catalysis Today* **2006**, 113, (3-4), 141-156.
29. Grunes, J.; Zhu, J.; Somorjai, G. A., Catalysis and nanoscience. *Chemical Communications* **2003**, (18), 2257-2260.
30. Narayanan, R.; El-Sayed, M. A., Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Nanoparticle Shape Dependence and Stability. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (26), 12663-12676.
31. Rolison, D. R., Catalytic Nanoarchitectures - The Importance of Nothing and the Unimportance of Periodicity. *Science* **2003**, 299, (5613), 1698-1701.
32. Astruc, D., Transition-metal Nanoparticles in Catalysis: From Historical Background to the State-of-the Art. In *Nanoparticles and Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2008; pp 1-48.
33. Berhault, G.; Bisson, L.; Thomazeau, C.; Verdon, C.; Uzio, D., Preparation of nanostructured Pd particles using a seeding synthesis approach - Application to the selective hydrogenation of buta-1,3-diene. *Applied Catalysis A: General* **2007**, 327, (1), 32-43.
34. Bönemann, H.; Braun, G. A., Enantioselective Hydrogenations on Platinum Colloids. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1996**, 35, (17), 1992-1995.
35. Kacer, P.; Cervený, L., Structure effects in hydrogenation reactions on noble metal catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2002**, 229, (1-2), 193-216.
36. Redjala, T.; Remita, H.; Apostolescu, G.; Mostafavi, M.; Thomazeau, C.; Uzio, D., Bimetallic Au-Pd and Ag-Pd clusters synthesised by gamma or electron beam radiolysis and study of the reactivity/structure relationships in the selective hydrogenation of buta-1,3-diene. *Oil Gas Sci. Technol* **2006**, 61, (6), 789-797.
37. Mu, X.-d.; Evans, D. G.; Kou, Y., A General Method for Preparation of PVP-Stabilized Noble Metal Nanoparticles in Room Temperature Ionic Liquids. *Catalysis Letters* **2004**, 97, (3), 151-154.
38. Astruc, D., Palladium Nanoparticles as Efficient Green Homogeneous and Heterogeneous Carbon-Carbon Coupling Precatalysts: A Unifying View. *Inorganic Chemistry* **2007**, 46, (6), 1884-1894.
39. Pittelkow, M.; Moth-Poulsen, K.; Boas, U.; Christensen, J. r. B., Poly(amidoamine)-Dendrimer-Stabilized Pd(0) Nanoparticles as a Catalyst for the Suzuki Reaction. *Langmuir* **2003**, 19, (18), 7682-7684.
40. Ooe, M.; Murata, M.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K., Dendritic Nanoreactors Encapsulating Pd Particles for Substrate-Specific Hydrogenation of Olefins. *Nano Letters* **2002**, 2, (9), 999-1002.
41. Herzing, A. A.; Kiely, C. J.; Carley, A. F.; Landon, P.; Hutchings, G. J., Identification of Active Gold Nanoclusters on Iron Oxide Supports for CO Oxidation. *Science* **2008**, 321, (5894), 1331-1335.
42. Doherty, R. P.; Krafft, J.-M.; Methivier, C.; Casale, S.; Remita, H.; Louis, C.; Thomas, C., On the promoting effect of Au on CO oxidation kinetics of Au-Pt bimetallic nanoparticles supported on SiO₂: An electronic effect? *Journal of Catalysis* **2012**, 287, 102-113.
43. Schauermaier, S.; Hoffmann, J.; Johánek, V.; Hartmann, J.; Libuda, J.; Freund, H.-J., Catalytic Activity and Poisoning of Specific Sites on Supported Metal Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, 41, (14), 2532-2535.
44. Feng, H.; Elam, J. W.; Libera, J. A.; Setthapun, W.; Stair, P. C., Palladium Catalysts Synthesized by Atomic Layer Deposition for Methanol Decomposition. *Chemistry of Materials* **2010**, 22, (10), 3133-3142.
45. Guo, S.; Dong, S.; Wang, E., Three-Dimensional Pt-on-Pd Bimetallic Nanodendrites Supported on Graphene Nanosheet: Facile Synthesis and Used as an Advanced Nanoelectrocatalyst for Methanol Oxidation. *ACS Nano* **2009**, 4, (1), 547-555.
46. Jiang, J.; Kucernak, A., Electrooxidation of small organic molecules on mesoporous precious metal catalysts I: CO and methanol on platinum. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, 533, 153.

47. Kua, J.; Goddard, W. A., Oxidation of Methanol on 2nd and 3rd Row Group VIII Transition Metals (Pt, Ir, Os, Pd, Rh, and Ru): Application to Direct Methanol Fuel Cells. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, (47), 10928-10941.
48. Liu, Y.; Chi, M.; Mazumder, V.; More, K. L.; Soled, S.; Henao, J. D.; Sun, S., Composition-Controlled Synthesis of Bimetallic PdPt Nanoparticles and Their Electro-oxidation of Methanol. *Chemistry of Materials* **2011**, 4199–4203.
49. Chen, M.-H.; Jiang, Y.-X.; Chen, S.-R.; Huang, R.; Lin, J.-L.; Chen, S.-P.; Sun, S.-G., Synthesis and Durability of Highly Dispersed Platinum Nanoparticles Supported on Ordered Mesoporous Carbon and Their Electrocatalytic Properties for Ethanol Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, (44), 19055-19061.
50. Xu, C. W.; Wang, H.; Shen, P. K.; Jiang, S. P., Highly Ordered Pd Nanowire Arrays as Effective Electrocatalysts for Ethanol Oxidation in Direct Alcohol Fuel Cells. *Advanced Materials* **2007**, 19, (23), 4256-4259.
51. Ksar, F.; Ramos, L.; Keita, B.; Nadjo, L.; Beaunier, P.; Remita, H., Bimetallic Palladium-Gold Nanostructures: Application in Ethanol Oxidation. *Chemistry of Materials* **2009**, 21, (15), 3677-3683.
52. Ksar, F.; Surendran, G.; Ramos, L.; Keita, B.; Nadjo, L.; Prouzet, E.; Beaunier, P.; Hagège, A.; Audonnet, F.; Remita, H., Palladium Nanowires Synthesized in Hexagonal Mesophases: Application in Ethanol Electrooxidation. *Chemistry of Materials* **2009**, 21, (8), 1612-1617.
53. Yamamoto, K.; Imaoka, T.; Chun, W.-J.; Enoki, O.; Katoh, H.; Takenaga, M.; Sonoi, A., Size-specific catalytic activity of platinum clusters enhances oxygen reduction reactions. *Nature Chemistry* **2009**, 1, (5), 397-402.
54. Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N., Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C. *Chemistry Letters* **1987**, 16, (2), 405–408.
55. Haruta, M., When Gold Is Not Noble: Catalysis by Nanoparticles. *The Chemical Record* **2003**, 3, (2), 75-87.
56. Chen, M.; Wu, B.; Yang, J.; Zheng, N., Small Adsorbate-Assisted Shape Control of Pd and Pt Nanocrystals. *Advanced Materials* **2012**, 24, (7), 862-879.
57. Vitos, L.; Ruban, A. V.; Skriver, H. L.; Kollár, J., The surface energy of metals. *Surface Science* **1998**, 411, (1-2), 186-202.
58. Narayanan, R.; El-Sayed, M. A., Shape-Dependent Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles in Colloidal Solution. *Nano Letters* **2004**, 4, (7), 1343-1348.
59. Chen, J.; Lim, B.; Lee, E. P.; Xia, Y., Shape-controlled synthesis of platinum nanocrystals for catalytic and electrocatalytic applications. *Nano Today* **2009**, 4, (1), 81-95.
60. Somorjai, G. A.; Li, Y., *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. 2nd Edition ed.; Wiley: New York, 2010.
61. Cabié, M.; Giorgio, S.; Henry, C. R.; Axet, M. R.; Philippot, K.; Chaudret, B., Direct Observation of the Reversible Changes of the Morphology of Pt Nanoparticles under Gas Environment. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, (5), 2160-2163.
62. Andersson, K. J.; Calle-Vallejo, F.; Rossmeisl, J.; Chorkendorff, I., Adsorption-Driven Surface Segregation of the Less Reactive Alloy Component. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, (6), 2404-2407.
63. Sarkany, J.; D. Gonzalez, R., Support and dispersion effects on silica- and alumina-supported platinum catalysts: II. Effect on the CO-O₂ reaction. *Applied Catalysis* **1983**, 5, (1), 85-97.
64. Bracey, J. D.; Burch, R., Enhanced activity of PdTiO₂ catalysts for the COH₂ reaction in the absence of strong metal-support interactions (SMSI). *Journal of Catalysis* **1984**, 86, (2), 384-391.
65. Guisbiers, G.; Abudukelimu, G.; Hourlier, D., Size-dependent catalytic and melting properties of platinum-palladium nanoparticles. *Nanoscale Research Letters* **2011**, 6, (1), 396.
66. Jiang, H.-L.; Xu, Q., Recent progress in synergistic catalysis over heterometallic nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21, (36), 13705-13725.
67. Cross, C. E.; Hemminger, J. C.; Penner, R. M., Physical Vapor Deposition of One-Dimensional Nanoparticle Arrays on Graphite: Seeding the Electrodeposition of Gold Nanowires. *Langmuir* **2007**, 23, (20), 10372-10379.

68. Ovari, L.; Berko, A.; Balazs, N.; Majzik, Z.; Kiss, J., Formation of Rh-Au Core-Shell Nanoparticles on TiO_2 (110) Surface Studied by STM and LEIS. *Langmuir* **2009**, 26, (3), 2167-2175.
69. Chen, D.-H.; Chen, C.-J., Formation and characterization of Au-Ag bimetallic nanoparticles in water-in-oil microemulsions. *Journal of Materials Chemistry* **2002**, 12, (5), 1557-1562.
70. Chen, J. P.; Lim, L. L., Key factors in chemical reduction by hydrazine for recovery of precious metals. *Chemosphere* **2002**, 49, (4), 363-370.
71. Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J., A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society* **1951**, 11.
72. Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R., Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid-Liquid system. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, (7).
73. Wu, S.-H.; Chen, D.-H., Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol. *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, 259, (2), 282-286.
74. Ahmadi, T. S.; Wang, Z. L.; Henglein, A.; El-Sayed, M. A., Cubic Colloidal Platinum Nanoparticles. *Chemistry of Materials* **1996**, 8, (6), 1161-1163.
75. Rampino, L. D.; Nord, F. F., Preparation of Palladium and Platinum Synthetic High Polymer Catalysts and the Relationship between Particle Size and Rate of Hydrogenation. *Journal of the American Chemical Society* **1941**, 63, (10), 2745-2749.
76. Henglein, A.; Ershov, B. G.; Malow, M., Absorption Spectrum and Some Chemical Reactions of Colloidal Platinum in Aqueous Solution. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, 99, (38), 14129-14136.
77. Surendran, G.; Apostolescu, G.; Tokumoto, M.; Prouzet, E.; Ramos, L.; Beaunier, P.; Kooyman, P. J.; Etcheberry, A.; Remita, H., From Self-Assembly of Platinum Nanoparticles to Nanostructured Materials. *Small* **2005**, 1, (10), 964-967.
78. Lukaszewski, M.; Czerwinski, A., Electrochemical preparation and characterization of thin deposits of Pd-noble metal alloys. *Thin Solid Films* **2010**, 518, (14), 3680-3689.
79. Peng, Z.; You, H.; Wu, J.; Yang, H., Electrochemical Synthesis and Catalytic Property of Sub-10 nm Platinum Cubic Nanoboxes. *Nano Letters* **2010**, 10, (4), 1492-1496.
80. Okitsu, K.; Sharyo, K.; Nishimura, R., One-Pot Synthesis of Gold Nanorods by Ultrasonic Irradiation: The Effect of pH on the Shape of the Gold Nanorods and Nanoparticles. *Langmuir* **2009**, 25, (14), 7786-7790.
81. Vinodgopal, K.; He, Y.; Ashokkumar, M.; Grieser, F., Sonochemically Prepared Platinum-Ruthenium Bimetallic Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (9), 3849-3852.
82. Kim, F.; Song, J. H.; Yang, P., Photochemical Synthesis of Gold Nanorods. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, (48), 14316-14317.
83. Redjala, T.; Apostolecu, G.; Beaunier, P.; Mostafavi, M.; Etcheberry, A.; Uzio, D.; Thomazeau, C.; Remita, H., Palladium nanostructures synthesized by radiolysis or by photoreduction. *New Journal of Chemistry* **2008**, 32, (8), 1403-1408.
84. Boutonnet, M.; Kizling, J.; Stenius, P.; Maire, G., The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions. *Colloids Surf.* **1982**, 5, (3), 209-25.
85. Boutonnet, M.; Loegdberg, S.; Svensson, E. E., Recent developments in the application of nanoparticles prepared from w/o microemulsions in heterogeneous catalysis. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2008**, 13, (4), 270-286.
86. Rojas, S.; Eriksson, S.; Boutonnet, M., Microemulsion: An alternative route to preparing supported catalysts. *Catalysis* **2004**, 17, 258-292.
87. Lisiecki, I.; Boulanger, L.; Lixon, P.; Pileni, M. P., Synthesis of copper metallic particles using functionalized surfactants in w/o and o/w microemulsions. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1992**, 89, (Trends Colloid Interface Sci. VI), 103-5.
88. Pileni, M. P., Reverse micelles as microreactors. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, (27), 6961-73.
89. Rojas, S.; Garcia-Garcia, F. J.; Jaeras, S.; Martinez-Huerta, M. V.; Fierro, J. L. G.; Boutonnet, M., Preparation of carbon supported Pt and PtRu nanoparticles from microemulsion. *Appl. Catal., A* **2005**, 285, (1-2), 24-35.

90. Spothem-Maurizot, M.; Mostafavi, M.; Douki, T.; Belloni, J., *Radiation Chemistry, From Basics to applications in material and life sciences* 2008.
91. Watt, D. E., *Quantities for Dosimetry of Ionizing Radiations in Liquid Water*. Taylor & Francis: 1996.
92. Billamboz, N. Radiolyse du système eau / polyéthylène. Application au stockage d'eau tritiée en bonbonne polyéthylène. Université de Franche-Comté, 2007.
93. Hart, E. J.; Boag, J. W., Absorption Spectrum of the Hydrated Electron in Water and in Aqueous Solutions. *Journal of the American Chemical Society* **1962**, 84, (21), 4090-4095.
94. Hare, P. M.; Price, E. A.; Stanisky, C. M.; Janik, I.; Bartels, D. M., Solvated Electron Extinction Coefficient and Oscillator Strength in High Temperature Water. *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, 114, (4), 1766-1775.
95. Abidi, W. Nanoparticules Métalliques induites par Radiolyse : Confinement et Auto-assemblage. Université Paris-Sud XI, Orsay, 2010.
96. Wardman, P., Reduction Potentials of One-Electron Couples Involving Free Radicals in Aqueous Solution *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1989**, 18, (4), 1637
97. Wasselin, V. T.-. Processus primaires en chimie sous rayonnement Influence du Transfert d'Energie Linéique sur la radiolyse de l'eau. Université Paris-Sud, 2000.
98. Schwarz, H. A., The Effect of Solutes on the Molecular Yields in the Radiolysis of Aqueous Solutions1. *Journal of the American Chemical Society* **1955**, 77, (19), 4960-4964.
99. LaVerne, J. A.; Enomoto, K.; Araos, M. S., Radical yields in the radiolysis of cyclic compounds. *Radiation Physics and Chemistry* **2007**, 76, (8-9), 1272-1274.
100. Wishart, J. F.; Rao, B. S., *Recent trends in radiation chemistry*. World Scientific Publishing: 2010.
101. Grob, R. Contribution à l'étude physico-chimique des hydrocarbures liquides soumis à un rayonnement ionisant. Université Paul Sabatier de Toulouse, 1977.
102. LaVerne, J. A.; Enomoto, K.; Araos, M. S., Radical yields in the radiolysis of cyclic compounds. *Radiat. Phys. Chem.* **2007**, 76, (8-9), 1272-1274.
103. LaVerne, J. A.; Pimblott, S. M.; Wojnarovits, L., Diffusion-Kinetic Modeling of the Gamma-Radiolysis of Liquid Cycloalkanes. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, (8), 1628-1634.
104. LaVerne, J. A.; Wojnarovits, L., Rates of Alkyl Radical-Radical, Alkyl Radical-Iodine, and Iodine Atom-Atom Reactions in Normal Alkanes and Cycloalkanes. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, (48), 12635-40.
105. Wojnarovits, L.; LaVerne, J. A., Comparison of the linear energy transfer effect in the radiolysis of cyclopentane, cyclohexane, and cyclooctane. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1998**, 232, (1-2), 19-22.
106. Sawai, T.; Shimokowa, T.; Miki, Y.; Oseko, K.; Sawai, T., Effect of ⁶⁰Co gamma-irradiation on dilute aqueous solutions of surfactants. *Radioisotopes* **1978**, 27, (1), 20.
107. Balcerzyk, A.; Schmidhammer, U.; El Omar, A. K.; Jeunesse, P.; Larbre, J.-P.; Mostafavi, M., Picosecond Pulse Radiolysis of Direct and Indirect Radiolytic Effects in Highly Concentrated Halide Aqueous Solutions. *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, 115, (33), 9151-9159.
108. Belloni, J.; Mostafavi, M. In *Radiation-induced metal clusters. Nucleation mechanism and chemistry*, 1999; Wiley-VCH Verlag GmbH: 1999; pp 1213-1247.
109. Belloni, J.; Mostafavi, M., Radiation chemistry of nanocolloids and clusters. *Stud. Phys. Theor. Chem.* **2001**, 87, (Radiation Chemistry), 411-452.
110. Belloni, J.; Mostafavi, M.; Remita, H.; Marignier, J.-L.; Marie-Odile Delcourt, a., Radiation-induced synthesis of mono- and multi-metallic clusters and nanocolloids. *New Journal of Chemistry* **1998**, 22, (11), 1239-1255.
111. Benguedouar, Y.; Keghouche, N.; Belloni, J., Structural and magnetic properties of Ni-Pt nanoalloys supported on silica. *Materials Science and Engineering B* **2012**, 177, (1), 27-33.
112. Remita, H.; Etcheberry, A.; Belloni, J., Dose Rate Effect on Bimetallic Gold-Palladium Cluster Structure. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, (1), 31-36.
113. Remita, H.; Khatouri, J.; Treguer, M.; Amblard, J.; Belloni, J., Silver-palladium alloyed clusters synthesized by radiolysis. *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters* **1997**, 40, (1-4), 127-130.

114. Treguer, M.; de Cointet, C.; Remita, H.; Khatouri, J.; Mostafavi, M.; Amblard, J.; Belloni, J.; de Keyzer, R., Dose Rate Effects on Radiolytic Synthesis of Gold-Silver Bimetallic Clusters in Solution. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102, (22), 4310-4321.
115. Mostafavi, M.; Liu, Y. P.; Pernot, P.; Belloni, J., Dose rate effect on size of CdS clusters induced by irradiation. *Radiation Physics and Chemistry* **2000**, 59, (1), 49-59.
116. Keghouche, N.; Chettibi, S.; Latreche, F.; Bettahar, M. M.; Belloni, J.; Marignier, J. L., Radiation-induced synthesis of Al₂O₃ supported nickel clusters: Characterization and catalytic properties. *Radiation Physics and Chemistry* **2005**, 74, (3-4), 185-200.
117. Gachard, E.; Belloni, J.; Subramanian, M. A., Optical and EPR spectroscopic studies of silver clusters in Ag,Na-Y zeolite by Gamma-irradiation. *Journal of Materials Chemistry* **1996**, 6, (5), 867-870.
118. Ksar, F.; Sharma, G. K.; Audonnet, F.; Beaunier, P.; Remita, H., Palladium urchin-like nanostructures and their H₂ sorption properties. *Nanotechnology* **2011**, 22, (30), 305609.
119. Abidi, W.; Pansu, B.; Krishnaswamy, R.; Beaunier, P.; Remita, H.; Imperor-Clerc, M., Gold nanoparticles confined in lamellar mesophases. *RSC Advances* **1**, (3), 434-439.
120. Dos, S. E. P.; Tokumoto, M. S.; Surendran, G.; Remita, H.; Bourgaux, C.; Dieudonne, P.; Prouzet, E.; Ramos, L., Existence and Stability of New Nanoreactors: Highly Swollen Hexagonal Liquid Crystals. *Langmuir* **2005**, 21, (10), 4362-4369.
121. Pena dos Santos, E.; Tokumoto, M. S.; Surendran, G.; Remita, H.; Bourgaux, C.; Dieudonné, P.; Prouzet, E.; Ramos, L., Existence and Stability of New Nanoreactors: Highly Swollen Hexagonal Liquid Crystals. *Langmuir* **2005**, 21, (10), 4362-4369.
122. Prouzet, E.; Remita, H.; Ramos, L.; Takumoto, M.; Surendran, G.; Pena, d. S. E. Swollen liquid crystals. FR2850976A1, 2004.
123. Surendran, G.; Ksar, F.; Ramos, L.; Keita, B.; Nadjjo, L.; Prouzet, E.; Beaunier, P.; Dieudonné, P.; Audonnet, F.; Remita, H., Palladium Nanoballs Synthesized in Hexagonal Mesophases. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, (29), 10740-10744.
124. Surendran, G.; Ramos, L.; Pansu, B.; Prouzet, E.; Beaunier, P.; Audonnet, F.; Remita, H., Synthesis of Porous Platinum Nanoballs in Soft Templates. *Chemistry of Materials* **2007**, 19, (21), 5045-5048.
125. Surendran, G.; Tokumoto, M. S.; Pena dos Santos, E.; Remita, H.; Ramos, L.; Kooyman, P. J.; Santilli, C. V.; Bourgaux, C.; Dieudonné, P.; Prouzet, E., Highly Swollen Liquid Crystals as New Reactors for the Synthesis of Nanomaterials. *Chemistry of Materials* **2005**, 17, (6), 1505-1514.
126. Dey, G. R.; Remita, H.; Mostafavi, M., Radiolytic reduction of Fe(II) in 2-propanol. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 431, (1-3), 83-87.
127. Lee, K.-P.; Lee, S.-H.; Shanmuga Sundaram, K.; Anantha lyengar, G., Preparation of Co/Pd alloy particles dispersed multiwalled carbon nanotube supported nanocatalysts via gamma irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, (0).
128. Chettibi, S.; Wojcieszak, R.; Boudjennad, E. H.; Belloni, J.; Bettahar, M. M.; Keghouche, N., Ni-Ce intermetallic phases in CeO₂-supported nickel catalysts synthesized by Gamma-radiolysis. *Catalysis Today* **2006**, 113, (3-4), 157-165.
129. Henglein, A., The reactivity of silver atoms in aqueous solution. *Physical Chemistry* **1977**, 81, 556-561.
130. Tausch-Tremel, R.; Henglein, A.; Lilie, J., Reactivity of Silver atoms in Aqueous Solution II. *Physical Chemistry* **1978**, 82, 1335-1340.
131. Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B., Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (.OH/.O-) in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1988**, 17, (2), 513-886.
132. Belloni, J.; Mostafavi, M.; Remita, H.; Marignier, J. L. In *Radiation-induced synthesis of metal clusters in solution: Nuclearity effects and applications*, 2000; Allen Press: 2000; pp 57-62.
133. Belloni, J.; Mostafavi, M.; Charles, D. J.; Rao, B. S. M., Radiation chemistry of nanocolloids and clusters. In *Studies in Physical and Theoretical Chemistry*, Elsevier: 2001; Vol. Volume 87, pp 411-452.

134. Remita, H.; Lampre, I.; Mostafavi, M.; Balanzat, E.; Bouffard, S., Comparative study of metal clusters induced in aqueous solutions by Gamma-rays, electron or C6+ ion beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry* **2004**, 72, (5), 575-586.
135. Remita, H.; Lampre, I.; Mostafavi, M.; Balanzat, E.; Bouffard, S., Comparative study of metal clusters induced in aqueous solutions by gamma-rays, electron or C6+ ion beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry* **2005**, 72, (5), 575-586.
136. Marignier, J. L. Synthèse sous rayonnement de nanoagrégats métalliques, structure et propriétés thermodynamiques. Université Paris-Sud XI, Orsay, 1987.
137. Choppin, G. R.; Liljenzin, J.-O.; Rydberg, J., Chapter 7 - Radiation Effects on Matter. In *Radiochemistry and Nuclear Chemistry (Third Edition)*, Butterworth-Heinemann: Woburn, 2002; pp 166-191.
138. Wardman, P., Reduction Potentials of One-Electron Couples Involving Free Radicals in Aqueous Solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1989**, 18, (4), 1637-1755.
139. Walling, C.; Briggs, E. R.; Mayo, F. R., The Kinetics of the Thermal Polymerization of Styrene. *Journal of the American Chemical Society* **1946**, 68, (7), 1145-1149.
140. Srinivasan, S.; Lee, M. W.; Grady, M. C.; Soroush, M.; Rappe, A. M., Self-Initiation Mechanism in Spontaneous Thermal Polymerization of Ethyl and n-Butyl Acrylate: A Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, 114, (30), 7975-7983.
141. Huang, J.; Huang, X.; Liu, H., Photochemical-induced polymerization kinetics of styrene and methyl methacrylate by initiation of binary system composed of polyethylene oxide with aniline end group and benzophenone. *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, 65, (11), 2095-2103.
142. Ji, X.; Wang, M.; Xu, D.; Ge, X.; Liu, H.; Tang, T., Fabrication and Morphology of Spongelike Polymer Material Based on Cross-Linked Sulfonated Polystyrene Particles. *Langmuir* **2012**, 28, (13), 5498-5502.
143. Teperik, T. V.; Borisov, A. G., Optical resonances in the scattering of light from a nanostructured metal surface: A three-dimensional numerical study. *Physical Review B* **2009**, 79, (24), 245409.
144. Teperik, T. V.; Garcia de Abajo, F. J.; Borisov, A. G.; Abdelsalam, M.; Bartlett, P. N.; Sugawara, Y.; Baumberg, J. J., Omnidirectional absorption in nanostructured metal surfaces. *Nat Photon* **2008**, 2, (5), 299-301.
145. Stefanou, N.; Modinos, A.; Yannopapas, V., Optical transparency of mesoporous metals. *Solid State Communications* **2001**, 118, (2), 69-73.
146. TEPERIK, T. V.; POPOV, V. V.; ABAJO, F. J. G. D. In *Physics, chemistry, and application of nanostructures* 2005; 2005.
147. IUPAC, Recommendations for the characterization of porous solids *Pure and Applied Chemistry* **1994**, 56, (8), 1739-1758.
148. Erlebacher, J.; Aziz, M. J.; Karma, A.; Dimitrov, N.; Sieradzki, K., Evolution of nanoporosity in dealloying. *Nature* **2001**, 410, (6827), 450-453.
149. Snyder, J.; Asanithi, P.; Dalton, A. B.; Erlebacher, J., Stabilized Nanoporous Metals by Dealloying Ternary Alloy Precursors. *Advanced Materials* **2008**, 20, (24), 4883-4886.
150. Carreon, M. A.; Gulians, V. V., Ordered Meso- and Macroporous Binary and Mixed Metal Oxides. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, 2005, (1), 27-43.
151. Antonietti, M.; Berton, B.; Göltner, C.; Hentze, H.-P., Synthesis of Mesoporous Silica with Large Pores and Bimodal Pore Size Distribution by Templating of Polymer Latices. *Advanced Materials* **1998**, 10, (2), 154-159.
152. Velev, O. D.; Tessier, P. M.; Lenhoff, A. M.; Kaler, E. W., Materials: A class of porous metallic nanostructures. *Nature* **1999**, 401, (6753), 548-548.
153. Alberius, P. C. A.; Frindell, K. L.; Hayward, R. C.; Kramer, E. J.; Stucky, G. D.; Chmelka, B. F., General Predictive Syntheses of Cubic, Hexagonal, and Lamellar Silica and Titania Mesostructured Thin Films. *Chemistry of Materials* **2002**, 14, (8), 3284-3294.

154. Antonietti, M., Silica nanocasting of lyotropic surfactant phases and organized organic matter: material science or an analytical tool? *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2006**, 364, (1847), 2817-2840.
155. Förster, S.; Antonietti, M., Amphiphilic Block Copolymers in Structure-Controlled Nanomaterial Hybrids. *Advanced Materials* **1998**, 10, (3), 195-217.
156. Forster, S.; Konrad, M., From self-organizing polymers to nano- and biomaterials. *Journal of Materials Chemistry* **2003**, 13, (11), 2671-2688.
157. Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science* **1998**, 279, (5350), 548-552.
158. Ogawa, M., Preparation of Layered Silica-Dialkyldimethylammonium Bromide Nanocomposites. *Langmuir* **1997**, 13, (6), 1853-1855.
159. Doshi, D. A.; Gibaud, A.; Goletto, V.; Lu, M.; Gerung, H.; Ocko, B.; Han, S. M.; Brinker, C. J., Peering into the Self-Assembly of Surfactant Templated Thin-Film Silica Mesophases. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, (38), 11646-11655.
160. Tanford, C., *The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes*. Wiley: 1973.
161. This, H., *Les secrets de la Casserole*. Belin ed.; 2008.
162. Briant, J., *Phénomènes d'interface, agents de surface: Principes et modes d'action*. Technip ed.; Institut Francais du Pétrole: Paris, 1989.
163. Griffin, W. C., Classification of Surface-Active Agents by "HLB". *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* **1949**, 1, 311-326.
164. Singh, S., *Liquid crystals : Fundamentals*. World Scientific Publishing **2002**.
165. Missel, P. J., Thermodynamic analysis of the growth of sodium dodecyl sulfate micelles. *The Journal of Physical Chemistry* **1980**, 84, (9), 1044-1057.
166. Missel, P. J., Influence of chain length on the sphere-to-rod transition in alkyl sulfate micelles. *The Journal of Physical Chemistry* **1983**, 87, (7), 1264-1277.
167. Missel, P. J., Influence of alkali-metal counterion identity on the sphere-to-rod transition in alkyl sulfate micelles. *The Journal of Physical Chemistry* **1989**, 93, (26), 8354-8366.
168. Young, C. Y., Deduction of micellar shape from angular dissymmetry measurements of light scattered from aqueous sodium dodecyl sulfate solutions at high sodium chloride concentrations. *The Journal of Physical Chemistry* **1978**, 82, (12), 1375-1378.
169. Vautier-Giongo, C.; Bales, B. L., Estimate of the Ionization Degree of Ionic Micelles Based on Krafft Temperature Measurements. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, (23), 5398-5403.
170. Chen, J. M.; Su, T. M.; Mou, C. Y., Size of sodium dodecyl sulfate micelle in concentrated salt solutions. *The Journal of Physical Chemistry* **1986**, 90, (11), 2418-2421.
171. Mazer, N. A.; Benedek, G. B.; Carey, M. C., An investigation of the micellar phase of sodium dodecyl sulfate in aqueous sodium chloride solutions using quasielastic light scattering spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry* **1976**, 80, (10), 1075-1085.
172. Ekwall, P.; Mandell, L.; Solyom, P., The aqueous cetyl trimethylammonium bromide solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* **1971**, 35, (4), 519-528.
173. Reiss-Husson, F.; Luzzati, V., The Structure of the Micellar Solutions of Some Amphiphilic Compounds in Pure Water as Determined by Absolute Small-Angle X-Ray Scattering Techniques. *The Journal of Physical Chemistry* **1964**, 68, (12), 3504-3511.
174. Gamboa, C.; Sepúlveda, L., High viscosities of cationic and anionic micellar solutions in the presence of added salts. *Journal of Colloid and Interface Science* **1986**, 113, (2), 566-576.
175. Cabane, B. In *Structure des Phases d'un système eau/sel/tensioactif/polymère*, Interactions solide-liquide dans les milieux poreux, Nancy, 1984; Technip, Ed. Nancy, 1984; p 298.
176. Remita, S.; Fontaine, P.; Lacaze, E.; Borensztein, Y.; Sellame, H.; Farha, R.; Rochas, C.; Goldmann, M., X-ray radiolysis induced formation of silver nano-particles: A SAXS and UV-visible absorption spectroscopy study. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2007**, 263, (2), 436-440.

177. Henglein, A., Colloidal palladium nanoparticles. Reduction of Pd(II) by H₂; PdCoreAuShellAgShell particles. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104, (29), 6683-6685.
178. Henglein, A.; Giersig, M., Reduction of Pt(II) by H₂: Effects of Citrate and NaOH and Reaction Mechanism. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104, (29), 6767-6772.
179. Ferrando, R.; Jellinek, J.; Johnston, R. L., Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. *Chemical Reviews* **2008**, 108, (3), 845-910.
180. Brisset, F., *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*. 2008.
181. Cho, B. K.; Jain, A.; Gruner, S. M.; Wiesner, U., Mesophase Structure-Mechanical and Ionic Transport Correlations in Extended Amphiphilic Dendrons. *Science* **2004**, 305, (5690), 1598-1601.
182. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, 60, (2), 309-319.
183. Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P., The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of American Chemical Society* **1951**, 73, 373-380.
184. Mizoshita, N.; Tani, T.; Inagaki, S., Syntheses, properties and applications of periodic mesoporous organosilicas prepared from bridged organosilane precursors. *Chemical Society Reviews* **2011**, 40, (2), 789-800.
185. Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W., A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, (27), 10834-10843.
186. Kim, E. Y.; Kim, D. S.; Ahn, B. T., Synthesis of Mesoporous TiO₂ and Its Application to Photocatalytic Activation of Methylene Blue and E. coli. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2009**, 30, 193.
187. Stone, V. F.; Davis, R. J., Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Titania and Niobia Mesoporous Molecular Sieves. *Chemistry of Materials* **1998**, 10, (5), 1468-1474.
188. Arico, A. S.; Bruce, P.; Scrosati, B.; Tarascon, J.-M.; van Schalkwijk, W., Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nature Materials* **2005**, 4, (5), 366-377.
189. Corma, A., From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. *Chemical Reviews* **1997**, 97, 2373-2419.
190. Corma, A.; Kumar, D.; L. Bonnevot, F. B. C. D. S. G.; Kaliaguine, S., Possibilities of mesoporous materials in catalysis. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier: 1998; Vol. Volume 117, pp 201-222.
191. Clark, J. H.; Macquarrie, D. J.; Tavener, S. J., The application of modified mesoporous silicas in liquid phase catalysis. *Dalton Transactions* **2006**, (36), 4297-4309.
192. Attard, G. S.; Corker, J. M.; Göltner, C. G.; Henke, S.; Templer, R. H., Liquid-Crystal Templates for Nanostructured Metals. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997**, 36, (12), 1315-1317.
193. Attard, G. S.; Edgar, M.; Göltner, C. G., Inorganic nanostructures from lyotropic liquid crystal phases. *Acta Materialia* **1998**, 46, (3), 751-758.
194. Attard, G. S.; Glyde, J. C.; Goltner, C. G., Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica. *Nature* **1995**, 378, (6555), 366-368.
195. Antonietti, M.; Göltner, C., Superstructures of Functional Colloids: Chemistry on the Nanometer Scale. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997**, 36, (9), 910-928.
196. Göltner, C. G.; Antonietti, M., Mesoporous materials by templating of liquid crystalline phases. *Advanced Materials* **1997**, 9, (5), 431-436.
197. Göltner, C. G.; Henke, S.; Weissenberger, M. C.; Antonietti, M., Mesoporous Silica from Lyotropic Liquid Crystal Polymer Templates. *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, 37, (5), 613-616.
198. Göltner, C. G.; Weißenberger, M. C., Mesoporous organic polymers obtained by "twostep nanocasting". *Acta Polymerica* **1998**, 49, (12), 704-709.
199. Pinnavaia, T. J., Intercalated Clay Catalysts. *Science* **1983**, 220, (4595), 365-371.

200. Yanagisawa, T.; Shimizu, T.; Kuroda, K.; Kato, C., The Preparation of Alkyltriethylammonium–Kaneinite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1990**, 63, (4), 988-992.
201. Landis, M. E.; Aufdembrink, B. A.; Chu, P.; Johnson, I. D.; Kirker, G. W.; Rubin, M. K., Preparation of molecular sieves from dense layered metal oxides. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, 113, (8), 3189-3190.
202. Meier, W. M.; Y. Murakami, A. I.; Ward, J. W., Zeolites and Zeolite-like Materials. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier: 1986; Vol. Volume 28, pp 13-22.
203. Miyata, H.; Suzuki, T.; Watanabe, M.; Noma, T.; Takada, K.; Mukaide, T.; Kuroda, K., Silica Films Having Zigzag Mesoporous Structures with Fixed Kink Angles *Chemistry of Materials* **2008**, 20, (3), 1082-1089.
204. Che, S.; Liu, Z.; Ohsuna, T.; Sakamoto, K.; Terasaki, O.; Tatsumi, T., Synthesis and characterization of chiral mesoporous silica. *Nature* **2004**, 429, (6989), 281-284.
205. Liang, C.; Dai, S., Synthesis of Mesoporous Carbon Materials via Enhanced Hydrogen-Bonding Interaction. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, (16), 5316-5317.
206. Armatas, G. S.; Kanatzidis, M. G., Hexagonal Mesoporous Germanium. *Science* **2006**, 313, (5788), 817-820.
207. Rangan, K. K.; Billinge, S. J. L.; Petkov, V.; Heising, J.; Kanatzidis, M. G., Aqueous Mediated Synthesis of Mesoporous Manganese Germanium Sulfide with Hexagonal Order. *Chemistry of Materials* **1999**, 11, (10), 2629-2632.
208. Armatas, G. S.; Kanatzidis, M. G., Mesoporous Compound Semiconductors from the Reaction of Metal Ions with Octahedral $[\text{Ge}_9]^{4-}$ Clusters. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 11430-11436.
209. Chen, D.; Park, S.; Chen, J.-T.; Redston, E.; Russell, T. P., A Simple Route for the Preparation of Mesoporous Nanostructures Using Block Copolymers. *ACS Nano* **2009**, 3, (9), 2827-2833.
210. Antonelli, D. M.; Ying, J. Y., Synthesis of a Stable Hexagonally Packed Mesoporous Niobium Oxide Molecular Sieve Through a Novel Ligand-Assisted Templating Mechanism. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1996**, 35, (4), 426-430.
211. Attard, G. S.; Coleman, N. R. B.; Elliott, J. M.; Bonnevot, L.; Beland, Danumah, C.; Giasson, S.; Kaliaguine, S., The preparation of mesoporous metals from preformed surfactant assemblies. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier: 1998; Vol. Volume 117, pp 89-94.
212. Attard, G. S.; Bartlett, P. N.; Coleman, N. R. B.; Elliott, J. M.; Owen, J. R.; Wang, J. H., Mesoporous Platinum Films from Lyotropic Liquid Crystalline Phases. *Science* **1997**, 278, (5339), 838-840.
213. Choi, K. S.; McFarland, E. W.; Stucky, G. D., Electrocatalytic Properties of Thin Mesoporous Platinum Films Synthesized Utilizing Potential-Controlled Surfactant Assembly. *Advanced Materials* **2003**, 15, 2018.
214. Warren, S. C.; Messina, L. C.; Slaughter, L. S.; Kamperman, M.; Zhou, Q.; Gruner, S. M.; DiSalvo, F. J.; Wiesner, U., Ordered Mesoporous Materials from Metal Nanoparticle Block Copolymer Self-Assembly. *Science* **2008**, 320, (5884), 1748-1752.
215. Whitehead, A. H.; Elliott, J. M.; Owen, J. R.; Attard, G. S., Electrodeposition of mesoporous tin films. *Chemical Communications* **1999**, (4), 331-332.
216. Nandhakumar, I.; Elliott, J. M.; Attard, G. S., Electrodeposition of Nanostructured Mesoporous Selenium Films (H1-eSe). *Chemistry of Materials* **2001**, 13, (11), 3840-3842.
217. Bartlett, P. N.; Birkin, P. N.; Ghanem, M. A.; de Groot, P.; Sawicki, M., The Electrochemical Deposition of Nanostructured Cobalt Films from Lyotropic Liquid Crystalline Media. *Journal of The Electrochemical Society* **2001**, 148, (2), C119-C123.
218. Bartlett, P. N.; Gollas, B.; Guerin, S.; Marwan, J., The preparation and characterisation of H1-e palladium films with a regular hexagonal nanostructure formed by electrochemical deposition from lyotropic liquid crystalline phases. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, 4, (15), 3835-3842.
219. Nelson, P. A.; Elliott, J. M.; Attard, G. S.; Owen, J. R., Mesoporous Nickel/Nickel Oxide Nanoarchitected Electrode. *Chemistry of Materials* **2002**, 14, (2), 524-529.

220. Gabriel, T.; Nandhakumar, I. S.; Attard, G. S., Electrochemical synthesis of nanostructured tellurium films. *Electrochemistry Communications* **2002**, 4, (8), 610-612.
221. Bartlett, P. N.; Marwan, J., Preparation and characterization of H₁-e rhodium films. *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, 62, (1-2), 73-79.
222. Guerin, S.; Attard, G. S., Electrochemical behaviour of electrodeposited nanostructured palladium+platinum films in 2 M H₂SO₄. *Electrochemistry Communications* **2001**, 3, (10), 544-548.
223. Attard, G. S.; Leclerc, S. A. A.; Maniguet, S.; Russell, A. E.; Nandhakumar, I.; Bartlett, P. N., Mesoporous Pt/Ru Alloy from the Hexagonal Lyotropic Liquid Crystalline Phase of a Nonionic Surfactant. *Chemistry of Materials* **2001**, 13, (5), 1444-1446.
224. Konya, Z.; Puentes, V. F.; Kiricsi, I.; Zhu, J.; Ager, J. W.; Ko, M. K.; Frei, H.; Alivisatos, P.; Somorjai, G. A., Synthetic Insertion of Gold Nanoparticles into Mesoporous Silica. *Chemistry of Materials* **2003**, 15, (6), 1242-1248.
225. Dandapat, A.; Jana, D.; De, G., Synthesis of Thick Mesoporous Alumina Films, Loading of Pt Nanoparticles, and Use of the Composite Film as a Reusable Catalyst. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2009**, 1, (4), 833-840.
226. Fiddy, S. G.; Corker, J. M.; L. Bonneviot, F. B. C. D. S. G.; Kaliaguine, S., Synthesis and characterization of metal incorporated HI SiO₂ materials. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier: 1998; Vol. Volume 117, pp 365-372.
227. Fukuoka, A.; Araki, H.; Sakamoto, Y.; Inagaki, S.; Fukushima, Y.; Ichikawa, M., Palladium nanowires and nanoparticles in mesoporous silica templates. *Inorganica Chimica Acta* **2003**, 350, 371-378.
228. Fukuoka, A.; Higashimoto, N.; Sakamoto, Y.; Inagaki, S.; Fukushima, Y.; Ichikawa, M., Preparation and catalysis of Pt and Rh nanowires and particles in FSM-16. *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, 48, (1-3), 171-179.
229. Gorka, J.; Jaroniec, M., Incorporation of Inorganic Nanoparticles into Mesoporous Carbons Synthesized by Soft Templating. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, (31), 11657-11660.
230. Hu, J.; Wang, L.; Cai, W.; Li, Y.; Zeng, H.; Zhao, L.; Liu, P., Smart and Reversible Surface Plasmon Resonance Responses to Various Atmospheres for Silver Nanoparticles Loaded in Mesoporous SiO₂. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, (44), 19039-19045.
231. Jiang, L.; Wang, L.; Zhang, J., A direct route for the synthesis of nanometer-sized Bi₂WO₆ particles loaded on a spherical MCM-48 mesoporous molecular sieve. *Chemical Communications* **2010**, 46, (42), 8067-8069.
232. Joo, S. H.; Kwon, K.; You, D. J.; Pak, C.; Chang, H.; Kim, J. M., Preparation of high loading Pt nanoparticles on ordered mesoporous carbon with a controlled Pt size and its effects on oxygen reduction and methanol oxidation reactions. *Electrochimica Acta* **2009**, 54, (24), 5746-5753.
233. Joo, S. H.; Park, J. Y.; Tsung, C.-K.; Yamada, Y.; Yang, P.; Somorjai, G. A., Thermally stable Pt/mesoporous silica core-shell nanocatalysts for high-temperature reactions. *Nature Materials* **2009**, 8, (2), 126-131.
234. Brodie-Linder, N.; Besse, R.; Audonnet, F.; LeCaer, S.; Deschamps, J.; Impérator-Clerc, M.; Alba-Simionesco, C., The key to control Cu II loading in silica based mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, 132, (3), 518-525.
235. Sayari, A., Catalysis by Crystalline Mesoporous Molecular Sieves. *Chemistry of Materials* **1996**, 8, (8), 1840-1852.
236. Fan, F.; Feng, Z.; Li, C., UV Raman Spectroscopic Studies on Active Sites and Synthesis Mechanisms of Transition Metal-Containing Microporous and Mesoporous Materials. *Accounts of Chemical Research* **2009**, 43, (3), 378-387.
237. Ariga, K.; Hill, J. P.; Lee, M. V.; Vinu, A.; Charvet, R.; Acharya, S., Challenges and breakthroughs in recent research on self-assembly. *Science and Technology of Advanced Materials* **2008**, 9, (1), 014109.
238. Ariga, K.; Vinu, A.; Hill, J. P.; Mori, T., Coordination chemistry and supramolecular chemistry in mesoporous nanospace. *Coordination Chemistry Reviews* **2007**, 251, (21-24), 2562-2591.

239. Xu, Y.; Liu, H.-d.; Zhu, J. H.; Yun, Z.-y.; Xu, J.-h.; Cao, Y.; Wei, Y.-l., Removal of volatile nitrosamines with copper modified zeolites. *New Journal of Chemistry* **2004**, 28, (2), 244-252.
240. Zhang, X.; Lu, W.; Da, J.; Wang, H.; Zhao, D.; Webley, P. A., Porous platinum nanowire arrays for direct ethanol fuel cell applications. *Chemical Communications* **2009**, (2), 195-197.
241. Greeley, J.; Stephens, I. E. L.; Bondarenko, A. S.; Johansson, T. P.; Hansen, H. A.; Jaramillo, T. F.; Rossmeisl, J.; Chorkendorff, J.; Norskov, J. K., Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts. *Nature Chemistry* **2009**, 1, (7), 552-556.
242. Redjala, T.; Remita, H.; Apostolecu, G.; Mostafavi, M.; Thomazeau, C.; Uzio, D., *Gas Oil Science Technology* **2006**, 61, 789.
243. Li, Y.; Hong, X. M.; Collard, D. M.; El-Sayed, M. A., Suzuki Cross-Coupling Reactions Catalyzed by Palladium Nanoparticles in Aqueous Solution. *Organic Letters* **2000**, 2, (15), 2385-2388.
244. Reetz, M. T.; Westermann, E., Phosphane-Free Palladium-Catalyzed Coupling Reactions: The Decisive Role of Pd Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, 39, (1), 165-168.
245. Son, S. U.; Jang, Y.; Park, J.; Na, H. B.; Park, H. M.; Yun, H. J.; Lee, J.; Hyeon, T., Designed Synthesis of Atom-Economical Pd/Ni Bimetallic Nanoparticle-Based Catalysts for Sonogashira Coupling Reactions. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, (16), 5026-5027.
246. Astruc, D., *Modern Arene Chemistry - Concepts, Synthesis and Applications*. Wiley-VCH: 2002.
247. Zhang, Y.; Cattrall, R.; McKelvie, I.; Kolev, S., Gold, an alternative to platinum group metals in automobile catalytic converters. *Gold Bulletin* **2011**, 44, (3), 145-153.
248. Yamauchi, M.; Ikeda, R.; Kitagawa, H.; Takata, M., Nanosize Effects on Hydrogen Storage in Palladium. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, (9), 3294-3299.
249. Langhammer, C.; Zoric, I.; Kasemo, B.; Clemens, B. M., Hydrogen Storage in Pd Nanodisks Characterized with a Novel Nanoplasmonic Sensing Scheme. *Nano Letters* **2007**, 7, (10), 3122-3127.
250. Tobiska, P.; Hugon, O.; Trouillet, A.; Gagnaire, H., An integrated optic hydrogen sensor based on SPR on palladium. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2001**, 74, (1-3), 168-172.
251. Goubet, N.; Ding, Y.; Brust, M.; Wang, Z. L.; Pileni, M.-P., A Way To Control the Gold Nanocrystals Size: Using Seeds with Different Sizes and Subjecting Them to Mild Annealing. *ACS Nano* **2009**, 3, (11), 3622-3628.
252. Pileni, M.-P., The role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals. *Nature Materials* **2003**, 2, (3), 145-150.
253. Pileni, M. P., Control of the Size and Shape of Inorganic Nanocrystals at Various Scales from Nano to Macrod domains. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, (26), 9019-9038.
254. Pileni, M.-P.; Zemb, T.; Petit, C., Solubilization by reverse micelles: Solute localization and structure perturbation. *Chemical Physics Letters* **1985**, 118, (4), 414-420.
255. Tanori, J.; Pileni, M. P., Control of the Shape of Copper Metallic Particles by Using a Colloidal System as Template. *Langmuir* **1997**, 13, (4), 639-646.
256. Pileni, M.; Lisiecki, I.; Motte, L.; Petit, C.; Cizeron, J.; Moumen, N.; Lixon, P.; Laggner, P.; Glatter, O., Synthesis "in situ" of nanoparticles in reverse micelles
Trends in Colloid and Interface Science VII. In Springer Berlin / Heidelberg: 1993; Vol. 93, pp 1-9.
257. Yamauchi, Y.; Ohsuna, T.; Kuroda, K., Synthesis and Structural Characterization of a Highly Ordered Mesoporous Pt-Ru Alloy via Evaporation-Mediated Direct Templating. *Chemistry of Materials* **2007**, 19, (6), 1335-1342.
258. Jiang, J.; Kucernak, A., Nanostructured platinum as an electrocatalyst for the electrooxidation of formic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, 520, (1-2), 64-70.
259. Jiang, J.; Kucernak, A., Electrooxidation of small organic molecules on mesoporous precious metal catalysts II: CO and methanol on platinum-ruthenium alloy. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, 543, 187.
260. Kucernak, A.; Jiang, J., *Chem. Eng. J.* **2003**, 93, 81.
261. Klotz, M.; Ayral, A.; Guizard, C.; Cot, L., Synthesis conditions for hexagonal mesoporous silica layers. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, 10, (3), 663-669.

262. Kim, A.; Black, R.; Hyun, Y. J.; Nazar, L. F.; Prouzet, E., Synthesis of monolithic meso-macroporous silica and carbon with tunable pore size. *Chemical Communications* **2012**, 48, (36), 4335-4337.
263. Wang, H.; Wang, L.; Sato, T.; Sakamoto, Y.; Tominaka, S.; Miyasaka, K.; Miyamoto, N.; Nemoto, Y.; Terasaki, O.; Yamauchi, Y., Synthesis of Mesoporous Pt Films with Tunable Pore Sizes from Aqueous Surfactant Solutions. *Chemistry of Materials* **2012**, 24, (9), 1591-1598.
264. Joseph, J. S.; Liu, W.; Kunken, J.; Weiss, T. M.; Tsuruta, H.; Cherezov, V., Characterization of lipid matrices for membrane protein crystallization by high-throughput small angle X-ray scattering. *Methods* **2011**, 55, (4), 342-349.
265. Ramos, L.; Fabre, P., Swelling of a Lyotropic Hexagonal Phase by Monitoring the Radius of the Cylinders. *Langmuir* **1997**, 13, (4), 682-686.
266. de Geyer, A.; Laggner, P.; Glatter, O., Phase behavior of surfactant-alcohol-oil-water cubic liquid crystals
Trends in Colloid and Interface Science VII. In Springer Berlin / Heidelberg: 1993; Vol. 93, pp 76-80.
267. de Geyer, A.; Guillermo, A.; Rodriguez, V.; Molle, B., Evidence for Spontaneous Formation of Three-Dimensionally Periodic Cellular Structures in a Water/Oil/Surfactant/Alcohol System. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104, (28), 6610-6617.
268. Abidi, W.; Selvakannan, P. R.; Guillet, Y.; Lampre, I.; Beaunier, P.; Pansu, B.; Palpant, B.; Remita, H., One-Pot Radiolytic Synthesis of Gold Nanorods and Their Optical Properties. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, (35), 14794-14803.
269. Busbee, B. D.; Obare, S. O.; Murphy, C. J., An Improved Synthesis of High-Aspect-Ratio Gold Nanorods. *Advanced Materials* **2003**, 15, (5), 414-416.
270. Jana, N. R., Gram-Scale Synthesis of Soluble, Near-Monodisperse Gold Nanorods and Other Anisotropic Nanoparticles. *Small* **2005**, 1, (8-9), 875-882.
271. Johnson, C. J.; Dujardin, E.; Davis, S. A.; Murphy, C. J.; Mann, S., Growth and form of gold nanorods prepared by seed-mediated, surfactant-directed synthesis. *Journal of Materials Chemistry* **2002**, 12, (6), 1765-1770.
272. Siril, P. F.; Ramos, L.; Beaunier, P.; Archirel, P.; Etcheberry, A.; Remita, H., Synthesis of Ultrathin Hexagonal Palladium Nanosheets. *Chemistry of Materials* **2009**, 21, (21), 5170-5175.
273. Giustini, M.; Palazzo, G.; Colafemmina, G.; Della Monica, M.; Giomini, M.; Ceglie, A., Microstructure and Dynamics of the Water-in-Oil CTAB/n-Pentanol/n-Hexane/Water Microemulsion: A Spectroscopic and Conductivity Study. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, (8), 3190-3198.
274. Palazzo, G.; Carbone, L.; Colafemmina, G.; Angelico, R.; Ceglie, A.; Giustini, M., The role of the cosurfactant in the CTAB/water/n-pentanol/n-hexane system: Pentanol effect on the phase equilibria and mesophase structure. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, 6, (7), 1423-1429.
275. Hyde, S. T., *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*. 2002; Vol. 1-2.
276. Surendran, G.; Ramos, L.; Prouzet, E.; Remita, H. In *Nanostructured metals synthesized in highly swollen liquid crystals*, 2006; Nano Science and Technology Institute: 2006; pp 38-41.
277. Phan, N. T. S.; Van Der Sluys, M.; Jones, C. W., On the Nature of the Active Species in Palladium Catalyzed Mizoroki-Heck and Suzuki-Miyaura Couplings – Homogeneous or Heterogeneous Catalysis, A Critical Review. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2006**, 348, (6), 609-679.
278. Chastain, J.; C, K. R., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Eden Prairie: 1995.
279. Zarraga-Colina, J.; Nix, R. M., Fabrication of model Pt-ceria catalysts and an analysis of their performance for CO oxidation. *Surface Science* **2006**, 600, (15), 3058-3071.
280. Yamauchi, Y.; Momma, T.; Fuziwara, M.; Nair, S. S.; Ohsuna, T.; Terasaki, O.; Osaka, T.; Kuroda, K., Unique Microstructure of Mesoporous Pt (HI-Pt) Prepared via Direct Physical Casting in Lyotropic Liquid Crystalline Media. *Chemistry of Materials* **2005**, 17, (25), 6342-6348.
281. Mirdamadi-Esfahani, M.; Mostafavi, M.; Keita, B.; Nadjjo, L.; Kooyman, P.; Remita, H., Bimetallic Au-Pt nanoparticles synthesized by radiolysis: application in electro-catalysis. *Gold Bulletin* **2010**, 43, (1), 49-56.
282. Nagabhushana, K. S.; Bönnemann, H.; Zhou, B.; Hermans, S.; Somorjai, G. A., Wet Chemical Synthesis of Nanoparticles

Nanotechnology in Catalysis. In Springer US: 2004; pp 51-82.

283. Brown, G. H., *Advances in liquid crystals*. Academic Press: London, 1980; Vol. 4.
284. Vallet-Regí, M.; Ramila, A.; del Real, R. P.; Perez-Pariente, J., A New Property of MCM-41: a Drug Delivery System. *Chemistry of Materials* **2000**, 13, (2), 308-311.
285. Vallet-Regí, M.; Balas, F.; Arcos, D., Mesoporous Materials for Drug Delivery. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46, (40), 7548-7558.
286. Horcajada, P.; Serre, C.; Vallet-Regí, M.; Sebban, M.; Taulelle, F.; Férey, G., Metal–Organic Frameworks as Efficient Materials for Drug Delivery. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, 45, (36), 5974-5978.
287. Warnant, J. Synthèse et caractérisation de nanomatériaux fonctionnels siliciques structurés à l'aide de micelles complexes de copolymères séquencés doublement hydrophiles. Ecole nationale supérieure de Chimie de Montpellier, 2010.
288. Porcel, E.; Liehn, S.; Remita, H.; Usami, N.; Kobayashi, K.; Furusawa, Y.; Le, S. C.; Lacombe, S., Platinum nanoparticles: a promising material for future cancer therapy? *Nanotechnology* **21**, (8), 85103.
289. Porcel, E.; Kobayashi, K.; Usami, N.; Remita, H.; Le, S. C.; Lacom, b. S., Photosensitization of plasmid-DNA loaded with platinum nano-particles and irradiated by low energy X-rays. *J. Phys.: Conf. Ser.* **261**, 012004/1-012004/7.
290. Ahmadi, T. S.; Wang, Z. L.; Green, T. C.; Henglein, A.; ElSayed, M. A., Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Platinum Nanoparticles. *Science* **1996**, 272, 1924-1925.
291. Sasaki, M.; Osada, M.; Higashimoto, N.; Yamamoto, T.; Fukuoka, A.; Ichikawa, M., Templating fabrication of platinum nanoparticles and nanowires using the confined mesoporous channels of FSM-16 their structural characterization and catalytic performances in water gas shift reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1999**, 141, (1-3), 223-240.
292. Wang, C.; Daimon, H.; Lee, Y.; Kim, J.; Sun, S., Synthesis of Monodisperse Pt Nanocubes and Their Enhanced Catalysis for Oxygen Reduction. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, (22), 6974-6975.
293. Xiong, Y.; Xia, Y., Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Palladium. *Advanced Materials* **2007**, 19, (20), 3385-3391.
294. Kuhn, J. N.; Huang, W.; Tsung, C.-K.; Zhang, Y.; Somorjai, G. A., Structure Sensitivity of Carbon-Nitrogen Ring Opening: Impact of Platinum Particle Size from below 1 to 5 nm upon Pyrrole Hydrogenation Product Selectivity over Monodisperse Platinum Nanoparticles Loaded onto Mesoporous Silica. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, (43), 14026-14027.
295. Xia, Y.; Yang, P.; Sun, Y.; Wu, Y.; Mayers, B.; Gates, B.; Yin, Y.; Kim, F.; Yan, H., One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications. *Advanced Materials* **2003**, 15, (5), 353-389.
296. Liu, J.; Ye, J.; Xu, C.; Jiang, S. P.; Tong, Y., Kinetics of ethanol electrooxidation at Pd electrodeposited on Ti. *Electrochemistry Communications* **2007**, 9, (9), 2334-2339.
297. Mackiewicz, N.; Surendran, G.; Remita, H.; Keita, B.; Zhang, G.; Nadjò, L.; Hagège, A.; Doris, E.; Mioskowski, C., Supramolecular Self-Assembly of Amphiphiles on Carbon Nanotubes: A Versatile Strategy for the Construction of CNT/Metal Nanohybrids, Application to Electrocatalysis. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, (26), 8110-8111.
298. Sen Gupta, S.; Datta, J., Electrode kinetics of ethanol oxidation on novel CuNi alloy supported catalysts synthesized from PTFE suspension. *Journal of Power Sources* **2005**, 145, (2), 124-132.
299. Favier, F.; Walter, E. C.; Zach, M. P.; Benter, T.; Penner, R. M., Hydrogen Sensors and Switches from Electrodeposited Palladium Mesowire Arrays. *Science* **2001**, 293, (5538), 2227-2231.
300. Zeng, X. Q.; Latimer, M. L.; Xiao, Z. L.; Panuganti, S.; Welp, U.; Kwok, W. K.; Xu, T., Hydrogen Gas Sensing with Networks of Ultrasmall Palladium Nanowires Formed on Filtration Membranes. *Nano Letters* **2011**, 11, (1), 262-268.
301. Koenigsmann, C.; Santulli, A. C.; Sutter, E.; Wong, S. S., Ambient Surfactantless Synthesis, Growth Mechanism, and Size-Dependent Electrocatalytic Behavior of High-Quality, Single Crystalline Palladium Nanowires. *ACS Nano* **2011**, 5, (9), 7471-7487.

302. Xiong, Y.; McLellan, J. M.; Chen, J.; Yin, Y.; Li, Z.-Y.; Xia, Y., Kinetically Controlled Synthesis of Triangular and Hexagonal Nanoplates of Palladium and Their SPR/SERS Properties. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, (48), 17118-17127.
303. Sun, Y.; Zhang, L.; Zhou, H.; Zhu, Y.; Sutter, E.; Ji, Y.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J. C., Seedless and Templateless Synthesis of Rectangular Palladium Nanoparticles. *Chemistry of Materials* **2007**, 19, (8), 2065-2070.
304. Meng, H.; Sun, S.; Masse, J.-P.; Dodelet, J.-P., Electrosynthesis of Pd Single-Crystal Nanothorns and Their Application in the Oxidation of Formic Acid. *Chemistry of Materials* **2008**, 20, (22), 6998-7002.
305. Cheng, Z.; Pan, D.; Wang, H.; Pang, M.; Han, Y.; Lin, J., Fabrication of self-assembled palladium nanosheets using layered organic/inorganic hybrid as the template. *Nanotechnology* **2006**, 17, (2), 506.
306. Huang, X.; Tang, S.; Mu, X.; Dai, Y.; Chen, G.; Zhou, Z.; Ruan, F.; Yang, Z.; Zheng, N., Freestanding palladium nanosheets with plasmonic and catalytic properties. *Nature Nano* **2011**, 6, (1), 28-32.
307. Stewart, D. A., Magnetism in coaxial palladium nanowires. *Journal of Applied Physics* **2007**, 101, (9), 09D503.
308. Teng, X.; Han, W.-Q.; Ku, W.; Hücker, M., Synthesis of Ultrathin Palladium and Platinum Nanowires and a Study of Their Magnetic Properties. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47, (11), 2055-2058.
309. Atashbar, M. Z.; Bliznyuk, V.; Banerji, D.; Singamaneni, S., Deposition of parallel arrays of palladium nanowires on highly oriented pyrolytic graphite. *Journal of Alloys and Compounds* **2004**, 372, (1-2), 107-110.
310. Walter, E.; Favier, F.; Penner, R., Palladium mesowire arrays for fast hydrogen sensors and hydrogen-actuated switches. *Anal. Chem.* **2002**, 74, (7), 1546.
311. Jeon, K. J.; Lee, J. M.; Lee, E.; Lee, W., Individual Pd nanowire hydrogen sensors fabricated by electron-beam lithography. *Nanotechnology* **2009**, 20, (13), 135502.
312. Menke, E. J.; Thompson, M. A.; Xiang, C.; Yang, L. C.; Penner, R. M., Lithographically patterned nanowire electrodeposition. *Nat Mater* **2006**, 5, (11), 914-9.
313. Yang, F.; Taggart, D. K.; Penner, R. M., Joule Heating a Palladium Nanowire Sensor for Accelerated Response and Recovery to Hydrogen Gas. *Small* **2010**, 6, (13), 1422-1429.
314. Yang, F.; Kung, S.-C.; Cheng, M.; Hemminger, J. C.; Penner, R. M., Smaller is Faster and More Sensitive: The Effect of Wire Size on the Detection of Hydrogen by Single Palladium Nanowires. *ACS Nano* **2010**, 4, (9), 5233-5244.
315. Liang, H.-W.; Liu, S.; Gong, J.-Y.; Wang, S.-B.; Wang, L.; Yu, S.-H., Ultrathin Te Nanowires: An Excellent Platform for Controlled Synthesis of Ultrathin Platinum and Palladium Nanowires/Nanotubes with Very High Aspect Ratio. *Advanced Materials* **2009**, 21, (18), 1850-1854.
316. Lee, K.-B.; Lee, S.-M.; Cheon, J., Size-controlled synthesis of Pd nanowire using a mesoporous silica template via chemical vapor infiltration. *Advanced Materials* **2001**, 13, (7), 517-520.
317. Franzen, S., Determination of the Solubility Limit of Tris(dibenzylideneacetone) dipalladium(0) in Tetrahydrofuran/Water Mixtures. *Journal of Chemical Education* **2011**, 88, (5), 619-623.
318. Amiens, C.; de Caro, D.; Chaudret, B.; Bradley, J. S.; Mazel, R.; Roucau, C., Selective synthesis, characterization, and spectroscopic studies on a novel class of reduced platinum and palladium particles stabilized by carbonyl and phosphine ligands. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, (24), 11638-11639.
319. Duteil, A.; Queau, R.; Chaudret, B.; Mazel, R.; Roucau, C.; Bradley, J. S., Preparation of organic solutions or solid films of small particles of ruthenium, palladium, and platinum from organometallic precursors in the presence of cellulose derivatives. *Chemistry of Materials* **1993**, 5, (3), 341-347.
320. Ramirez, E.; Jansat, S.; Philippot, K.; Lecante, P.; Gomez, M.; Masdeu-Bulto, A. M.; Chaudret, B., Influence of organic ligands on the stabilization of palladium nanoparticles. *Journal of Organometallic Chemistry* **2004**, 689, (24), 4601-4610.

321. Wang, Z. L., Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104, (6), 1153-1175.
322. Xia, Y.; Halas, N. J., Shape-Controlled Synthesis and Surface Plasmonic Properties of Metallic Nanostructures. *MRS Bulletin* **2005**, 30, (05), 338-348.
323. Chen, J.; Wiley, B. J.; Xia, Y., One-Dimensional Nanostructures of Metals: Large-Scale Synthesis and Some Potential Applications. *Langmuir* **2007**, 23, (8), 4120-4129.
324. Soriaga, M. P.; Schimpf, J. A.; Carrasquillo Jr, A.; Abreu, J. B.; Temesghen, W.; Barriga, R. J.; Jeng, J. J.; Sashikata, K.; Itaya, K., Electrochemistry of the I-on-Pd single-crystal interface: studies by UHV-EC and in situ STM. *Surface Science* **1995**, 335, (0), 273-280.
325. Carrasquillo, A. J.; Jeng, J.-J.; Barriga, R. J.; Temesghen, W. F.; Soriaga, M. P., Electrode-surface coordination chemistry: ligand substitution and competitive coordination of halides at well-defined Pd(100) and Pd(111) single crystals. *Inorganica Chimica Acta* **1997**, 255, (2), 249-254.
326. Tang, Z.; Wu, J.; Zheng, M.; Tang, Q.; Liu, Q.; Lin, J.; Wang, J., High efficient PANI/Pt nanofiber counter electrode used in dye-sensitized solar cell. *RSC Advances* **2012**, 2, (10), 4062-4064.
327. Chen, Q.; Zhang, Z.; Zhou, N.; Cheng, Z.; Zhu, J.; Zhang, W.; Zhu, X., ATRP of MMA under 60Co γ -irradiation at room temperature. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2011**, 49, (16), 3588-3594.
328. Detrick, C. A.; Kelly, J. L., Effects of Certain Factors on the Radiation-Induced Polymerization of Methyl Methacrylate. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **1970**, 9, (2), 191-194.
329. Mohan; H; Iyer; R, M., Gamma-radiation induced polymerization of methyl methacrylate in aliphatic hydrocarbons: kinetics and evidence for incorporation of hydrocarbon in the polymer chain. *Radiation physics and chemistry* **1989**, 34, (5), 829-837.
330. Ming, W.; Jones, F. N.; Fu, S., Synthesis of nanosize poly(methyl methacrylate) microlatexes with high polymer content by a modified microemulsion polymerization. *Polymer Bulletin* **1998**, 40, (6), 749-756.
331. Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C., Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters* **1986**, 56, (9), 930-933.
332. Jayson, G. G.; Parsons, B. J.; Swallow, A. J., The mechanism of the fricke dosimeter. *International Journal for Radiation Physics and Chemistry* **1975**, 7, (2â€“3), 363-370.
333. Balcerzyk, A. Steady State and picosecond pulse radiolysis study of highly concentrated aqueous solutions. Université Paris-Sud XI, Orsay, 2011.
334. Fricke, H.; Hart, E. J., *Radiation dosimetry - Chemical dosimetry (Chapitre 12)*. Academic Press: New York, 1966; Vol. 2.
335. Tabata, Y.; Ito, Y.; Tagawa, S., *Handbook of radiation chemistry*. CRC: 1991.

ANNEXES :

ANNEXE 1 : PRINCIPES DES DIFFERENTES TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS

5.1.1 PRINCIPE DE LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION

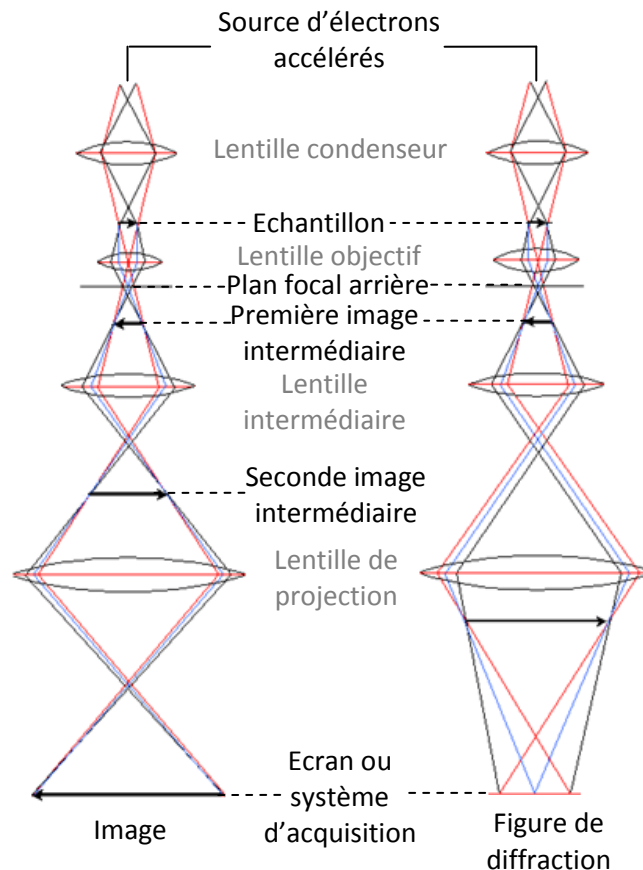


Figure 107: Schéma comparatif du trajet de la lumière lors d'une observation d'un échantillon en microscopie électronique en transmission en mode champ clair et en mode diffraction.

En mode *champ clair* (*Bright Field*), les électrons du faisceau incident peuvent être déviés par des collisions en traversant l'échantillon. La probabilité de subir un choc augmente avec le numéro atomique Z des constituants de l'échantillon et l'épaisseur de l'échantillon. Les électrons déviés ne sont pas observés, c'est pourquoi les zones ayant provoqué le plus de chocs élastiques sont les plus sombres tandis que les zones avec des atomes de Z plus faible et/ou d'épaisseur réduite apparaissent en clair. Ce mode est couramment employé pour observer les structures métalliques car les atomes métalliques présentent un numéro atomique élevé, et permettent un excellent contraste sur le fond clair.

En mode *diffraction*, la distance focale de la lentille intermédiaire, qui permet de passer d'un mode image à diffraction, est placée dans le plan focal image. Ce mode permet d'observer la diffraction des

électrons sous la forme d'une figure de diffraction. La forme de la figure de diffraction permet dans un premier temps de déterminer si la zone observée est amorphe, polycristalline ou cristalline. Une structure cristalline formera des spots définis tandis qu'une structure polycristalline présentera des anneaux de diffraction. L'analyse de ces figures de diffraction permet de déterminer les familles de plans atomiques présentes à travers les distances interatomiques observées. Dans le cas d'un alliage bimétallique, la distance entre deux spots diamétralement opposés est intermédiaire entre les distances caractéristiques de chaque métal, proportionnellement au ratio entre les deux métaux. Cette technique permet donc de donner des informations sur l'organisation des atomes mais aussi sur la composition, à condition que les atomes aient des distances interatomiques suffisamment distinctes. En mode diffraction, il est également possible de réaliser une SAED (« *Selected Area Electron Diffraction* »). Un diaphragme de sélection d'aire est alors introduit dans le montage au niveau du plan image de la lentille objectif, permettant de délimiter la zone participant à la diffraction.

5.1.2 PRINCIPE DE L'AFM

L'utilisation première de l'AFM a été l'analyse topographique tridimensionnelle des surfaces, avec une très haute résolution pouvant aller jusqu'à la résolution atomique. Cette technique est aussi capable de donner des informations sur les propriétés de surface : propriétés viscoélastiques, mesure de forces d'adhésion, possibilité d'imager les composantes magnétiques ou électriques.³³¹

Les études peuvent être réalisées sur tous types d'échantillons : métaux, polymères, molécules adsorbées, etc., avec des échantillons sous forme de pièces, de films, de fibres, de poudres, que ce soit à l'air, en atmosphère contrôlée ou en milieu liquide.

Le principe de l'AFM est de mesurer les différentes forces d'interaction entre une pointe idéalement atomique fixée à l'extrémité d'un bras de levier et les atomes de la surface d'un matériau (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...). La déflexion du cantilever est suivie en positionnant un faisceau laser sur la face supérieure du cantilever, le faisceau est réfléchi sur un miroir puis tombe sur des photodétecteurs qui enregistrent le signal lumineux. Les déplacements x, y, z se font grâce à une céramique piézo-électrique. Le balayage en x, y peut aller de quelques nanomètres à quelques micromètres. La sensibilité en z permet d'étudier jusqu'à la fraction de nanomètre.

5.1.2.1 LES MODES RESONANTS

Le mode contact permet d'obtenir la meilleure résolution, mais les forces adhésives (forces de capillarité et électrostatiques surtout) et les forces de friction augmentent la force totale, ce qui peut endommager la pointe et l'échantillon, lorsqu'on travaille sur des matériaux fragiles. On peut éviter ces inconvénients en travaillant en milieu liquide, les forces de capillarité sont alors supprimées, mais il existe toujours l'influence des forces de friction. Pour palier à cet inconvénient, des modes résonants ou mode tapping ont été développés.

Le mode tapping (TMAFM) a été développé par Digital Instruments. En surface de l'échantillon, Le cantilever oscille près de sa fréquence de résonance, à une amplitude suffisamment élevée (typiquement supérieure à 20 nm) de façon à ce que la pointe traverse la couche de contamination habituellement présente sur toute surface analysée. La pointe ne vient que périodiquement en contact avec l'échantillon et les forces de friction sont ainsi évitées.

L'image hauteur représente la topographie de la surface. La variation de l'amplitude d'oscillation est utilisée comme signal d'asservissement afin de corriger le déplacement en z, pour conserver l'amplitude constante et ainsi suivre la morphologie de surface. L'image amplitude représente la variation de la racine carrée de l'amplitude (RMS) avant la boucle de régulation. La résolution est un peu moins bonne que dans le mode contact mais la résolution moléculaire peut tout de même parfois être obtenue. Le mode tapping est approprié à l'analyse des polymères et à des échantillons biologiques. Il fonctionne également en milieu liquide.

5.1.2.2 LE MODE CONTRASTE DE PHASE

Le mode contraste de phase est utilisé en mode tapping. Le mouvement d'oscillation de la pointe peut également être caractérisé par son déphasage par rapport au mouvement d'oscillation du piezo qui l'entraîne. Ce déphasage change quand la pointe rencontre des régions de propriétés de surface différentes ; l'enregistrement du déphasage donne un contraste caractéristique de l'adhésion et/ou de l'élasticité, selon la nature de l'échantillon. De plus, même sur un échantillon homogène, le signal obtenu permet souvent d'obtenir une meilleure résolution morphologique que sur les images hauteur et amplitude.

5.1.3 PRINCIPE DE L'XPS

L'XPS est une technique basée sur l'effet photoélectrique. L'absorption d'un photon par un atome, une molécule ou une surface a pour effet d'éjecter un électron, si l'énergie du photon incident est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron.

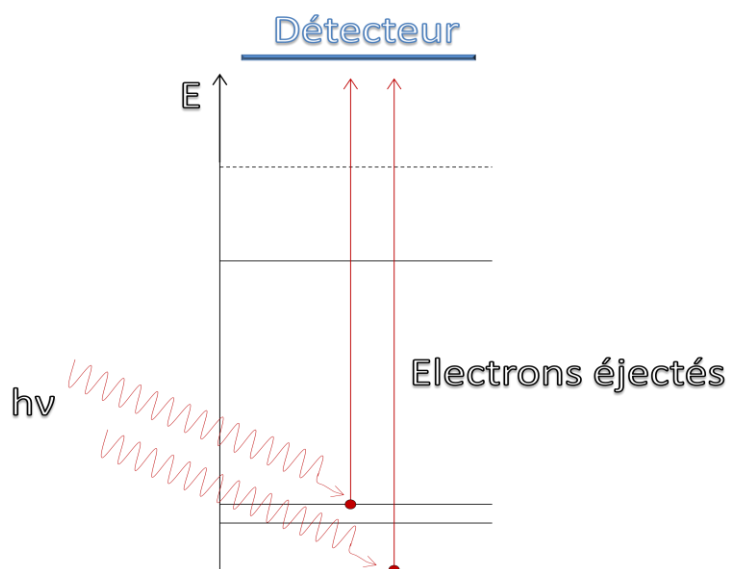


Figure 108 : Émission d'un photoélectron

Au cours de nos expériences, les photons RX générés proviennent de la raie K de l'aluminium (1486,6 eV). Les électrons éjectés par ces photons proviennent indifféremment de la couche de valence ou de la couche de cœur et sont comptabilisés en fonction de leur énergie par le détecteur. Les résultats sont présentés sous forme d'un spectre composé de pics en fonction de leur énergie. L'intégration des pics permet de remonter à la composition, l'aire sous le pic étant proportionnelle à la proportion de l'élément considéré à la surface de l'échantillon (jusqu'à 5nm, parfois plus en raison de la porosité du matériau). Comme la forme du pic et les énergies de liaison sont sensibles au phénomène d'oxydation et à l'état chimique de l'atome émetteur, l'XPS fournit également une information sur la liaison chimique par déconvolution du pic.

5.1.4 PRINCIPE DU SAXS ET DU WAXS

5.1.4.1 SAXS

L'échantillon est placé devant un faisceau de rayons X de longueur d'onde suffisamment courte, qui provoque la réémission dans toutes les directions de l'espace de faisceaux diffusés. En SAXS, on étudie les faisceaux diffusés les plus proches du faisceau transmis. L'assemblage constructif ou anti-constructif de ces ondes permet d'obtenir sur le détecteur plan une figure de diffusion. De ces figures de diffusion, on peut déduire des distances caractéristiques de l'échantillon (entre 1 à 100 nm pour un signal SAXS avec $0,1 < q \text{ (nm}^{-1}\text{)} < 2$). Plus une structure ou une interface mettant en jeu deux parties de densités électroniques différentes est répétée, plus le signal attendu en SAXS est intense.

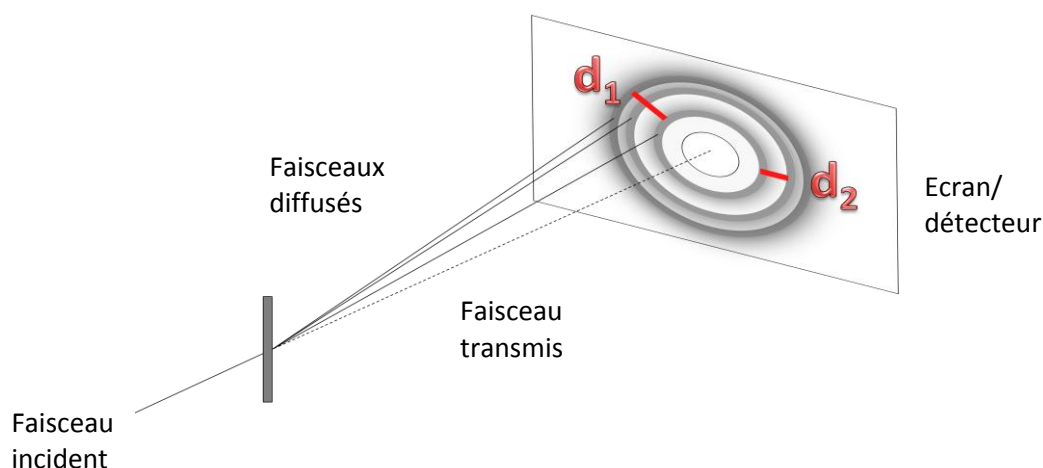


Figure 109 : Schéma d'un montage de SAXS

5.1.4.2 WAXS

Les études en SAXS et en WAXS sont complémentaires pour indiquer les tailles caractéristiques de l'échantillon car elles ne reposent pas sur les mêmes phénomènes : la SAXS est basée sur la diffusion donc elle permet d'obtenir des figures de diffusion quelque soit l'état de cristallinité du matériau observé. En revanche, le WAXS repose sur le phénomène de diffraction qui n'apparaît que si la structure est cristalline. La WAXS permet donc d'avoir une première information sur la cristallinité. D'autre part, le WAXS, comme son nom l'indique, permet l'observer les faisceaux diffractés plus éloignés du faisceau transmis donc à des échelles caractéristiques de l'échantillon plus petites qu'en SAXS.

5.1.5 PRINCIPE DE L'ADSORPTION

L'*adsorption*, communément appelée BET, est une technique d'analyse non destructive qui permet de mesurer la surface spécifique et les dimensions des pores d'un matériau, en étudiant ses isothermes d'adsorption et de désorption d'un gaz.

Lorsque l'on met en contact un solide avec un gaz refroidi en dessous de sa température critique, le gaz peut se condenser à la surface du solide lorsqu'on fait varier la pression (cf. Figure 110). Le gaz va s'adsorber sur le solide, guidé par les forces de Van der Waals et/ou les interactions dipolaires.

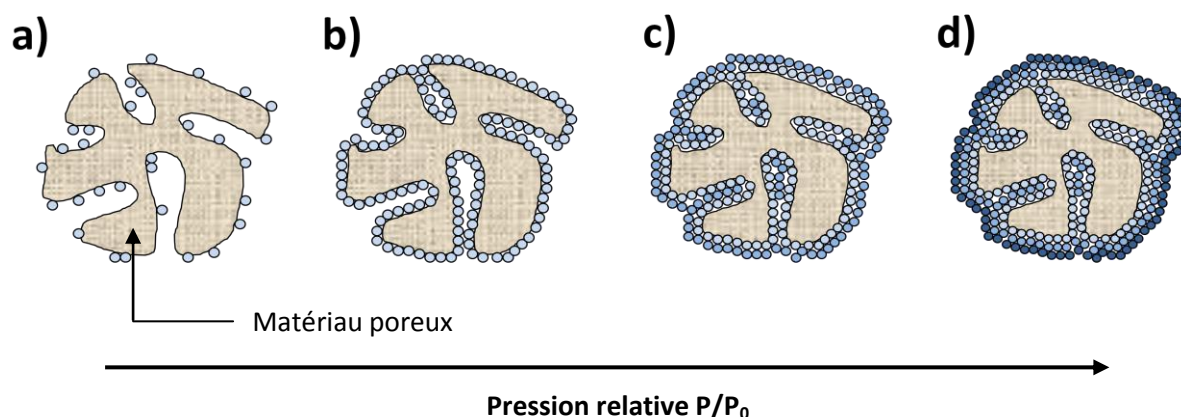


Figure 110 : Illustration de l'adsorption de molécules de gaz à la surface d'une coupe de matériau poreux avec augmentation progressive de la pression relative. A l'étape a) la pression relative est faible, les molécules s'adsorbent à la surface, à l'étape B, une couche monomoléculaire est formée, aux étapes c et d, les pores sont remplis et les couches de molécules s'empilent les unes sur les autres

La relation entre la quantité d'une substance adsorbée par un matériau absorbant et la pression en équilibre à température constante est appelée un isotherme d'adsorption. A l'opposé, une isotherme de *désorption* concerne la libération des gaz adsorbés à la surface du solide lorsqu'on diminue la pression relative.

L'allure d'une isotherme d'adsorption est le reflet de la texture du matériau étudié. C'est une donnée expérimentale à partir de laquelle des données quantitatives, telles que la surface spécifique (ou aire massique) ou la taille moyenne des pores, peuvent être extraites.

Plusieurs types d'isothermes ont été différenciés. Le plus simple, l'isotherme de Langmuir permet de décrire la formation d'une monocouche moléculaire à la surface du solide par occupation progressive de tous les sites possibles.

La généralisation de cette théorie de Langmuir aux multicouches est la théorie BET. La classification des isothermes en cinq classes a été réalisée par Brunauer, Deming et Teller puis complétée par un sixième isotherme en escalier.

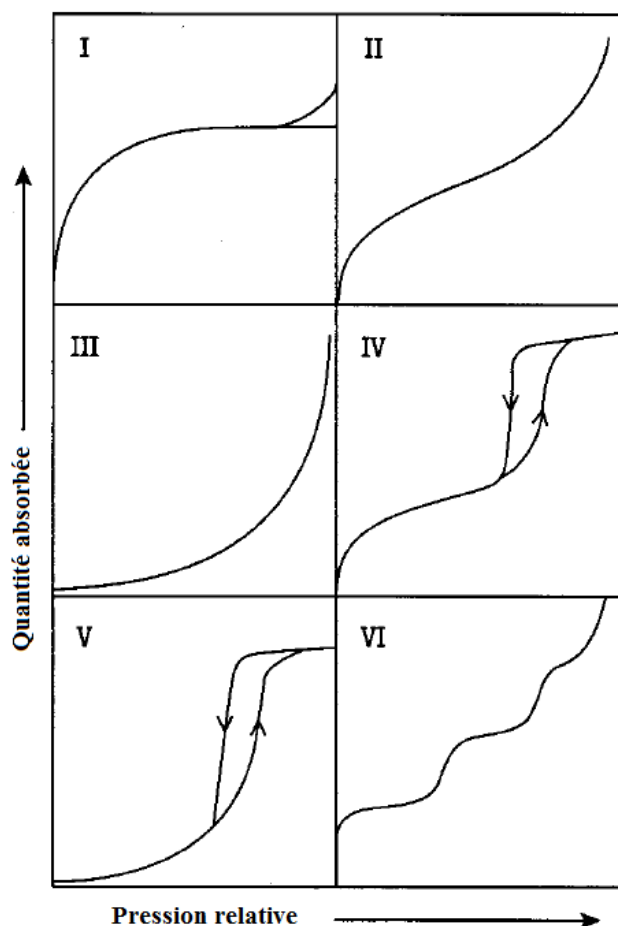


Figure 111 : Schéma des différents profils d'absorption BET d'après l'IUPAC

- isotherme de *type I* : la caractéristique principale est la présence d'une horizontale traduisant la saturation de l'adsorbant. L'adsorbant correspondant à ce type d'isotherme est un adsorbant comportant des *micropores* qui se remplissent rapidement.
- isotherme de *type II* : la quantité de gaz adsorbée est progressive et continue en fonction de la pression relative. Ce type d'isotherme est caractéristique de l'*adsorption de plusieurs couches moléculaires* et apparaît dans des adsorbants *non poreux ou macroporeux*.
- isotherme de *type IV* : cet isotherme a la même allure aux basses pressions que l'isotherme de type II. Pour les pressions relatives plus élevées, elle est caractérisée par l'apparition d'un palier de saturation (parfois juste réduit un point d'inflexion) correspondant à un matériau mésoporeux. A l'intérieur des mésopores, il y a condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé dans ces capillaires n'est pas réversible et engendre une hystérèse de la désorption par rapport à l'adsorption.
- isotherme de *type III et V* : Ils diffèrent respectivement des isothermes II et IV par la forme de la courbure l'isotherme d'adsorption aux basses pressions relatives, du fait que les interactions entre

adsorbant et adsorbable sont faibles, comme dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau sur une surface hydrophobe.

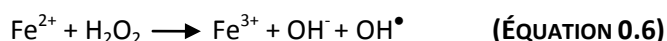
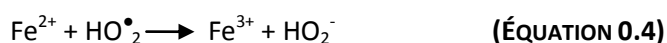
-L'isotherme de *type VI* : Cet isotherme, appelé aussi isotherme à marches, est relativement rare est observé pour les matériaux énergétiquement homogènes sur lesquelles des couches adsorbées se forment les unes après les autres.

ANNEXE 2 : DOSIMETRIE DE FRICKE

5.1.6 PRINCIPE

De nombreuses techniques de dosimétrie ont été mises au point, les plus courantes sont l'ionométrie, la (micro)calorimétrie ou encore la dosimétrie chimique, dont fait partie la dosimétrie de Fricke. En dosimétrie chimique, la dose absorbée est déterminée par des changements qualitatifs dans une solution de composition déterminée, dans laquelle les réactions mises en jeu sont connues.

Au laboratoire, la dosimétrie primaire (ne nécessitant pas d'instrument étalonné) employée pour déterminer le débit de dose délivré à une position précise est la dosimétrie de Fricke. Elle repose sur le suivi spectrophotométrie d'une solution acide de sel de Mohr, irradiée à différentes doses à une même position, en présence d'oxygène. La transformation des ions ferreux Fe^{2+} en ions ferriques Fe^{3+} suivie par l'apparition d'une bande dans le proche UV à 304 nm, s'effectue à travers les réactions suivantes:³³²



5.1.7 PREPARATION DES SOLUTIONS

Le dosimètre de Fricke est une solution contenant :

- 0,4 M H_2SO_4
- 10^{-3} M de sel de Mohr $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$,
- Eau millipore aérée

A ce mélange, 10^{-3} mol/L de chlorure de sodium sont ajoutés, afin de diminuer l'effet d'éventuelles impuretés organiques sur les rendements radiolytiques.³³³ La concentration en dioxygène de la

solution, de $2,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à 26°C , est déterminée grâce à l'application de la loi de Henry sur une solution aqueuse sous 1 bar d'air.

5.1.8 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Les échantillons, contenant une solution de Fricke fraîchement préparée, sont soumis au rayonnement gamma. L'absorbance à 304 nm des solutions irradiées est reportée en fonction de la durée d'irradiation (cf. *Figure 112*). L'absorbance augmente linéairement avec le temps d'irradiation tant que la dose reçue reste dans le domaine de linéarité du dosimètre de Fricke (jusqu'à 400 Gy, dose au delà de laquelle, le déficit en dioxygène engendre une réponse non linéaire avec la proportion de fer oxydé)

La concentration en Fe^{3+} formé est mesurée pour chaque échantillon, à durée d'irradiation et à position donnée, par spectrophotométrie d'absorption. L'absorbance est mesurée à 304 nm, où son coefficient d'extinction molaire est de $2197 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 25°C .³³⁴ (cf. *Figure 112*, Courbe bleue pointillée)

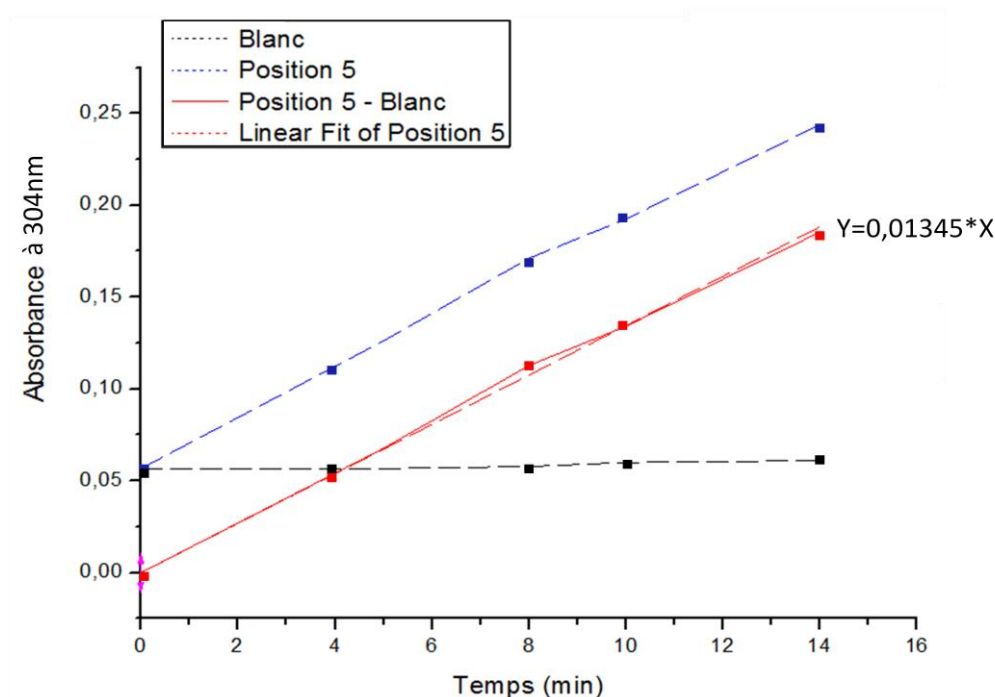


Figure 112: Dosimétrie de Fricke, mesures de l'absorbance à 304nm de différentes solutions, (en bleu solution irradiée position 5, en noir, la solution de blanc, en rouge la solution irradiée corrigée par l'absorbance du blanc), réalisées dans une cuve en quartz de 0,2 mm

Un échantillon non irradié, stocké dans les mêmes conditions de température et de lumière que les solutions irradiées est utilisé comme blanc pour le suivi spectrophotométrique d'absorption (cf. *Figure 112*, Courbe noire pointillée). Il permet de déterminer la concentration de Fe^{2+} oxydé en

absence d'irradiation. Cette quantité est ensuite soustraite de celle de l'échantillon irradié, pour permettre de remonter à la quantité de Fe^{3+} exclusivement générée par l'irradiation (cf. *Figure 112*, Courbe rouge pleine). Cette courbe est approximée par une régression linéaire dont la pente permet de déterminer le débit de dose de la position étudiée.

5.1.9 CALCUL DU DEBIT DE DOSE

La droite de régression linéaire obtenue sur la *Figure 112* nous permet de calculer la concentration de Fe^{3+} en mol/L, grâce à la loi de Beer-Lambert :

$$C = \frac{A}{\varepsilon * l} \quad (\text{ÉQUATION 0.7})$$

Puis, à l'aide de l'expression suivante, de calculer le débit de dose absorbée par les échantillons, en Gray par heure :³³⁴

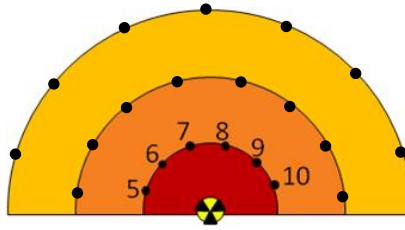
$$\text{Débit de dose} = \frac{\mathcal{N} * \text{Absorbance}}{\varepsilon * G(\text{Fe}^{3+}) * f * \rho * l * t} \quad (\text{ÉQUATION 0.8})$$

Dans nos conditions expérimentales :

- \mathcal{N} , le nombre d'Avogadro, $\mathcal{N} = 6,02 \times 10^{23}$ molécules/mole
- Absorbance, l'absorbance du Fe^{3+} mesurée à 304 nm à un temps donné, pour une solution donnée
- ε , le coefficient d'extinction molaire de Fe^{3+} à 304 nm, $\varepsilon = 2197 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 26°C
- $G(\text{Fe}^{3+})$, le rendement radiolytique du Fe^{3+} , $G(\text{Fe}^{3+}) = 15,6$ molécules/100 eV³³⁵
- f , un facteur multiplicatif relatif aux changements d'unités égal à $6,24 \times 10^{16}$ eV/Gy
- ρ , la densité de la solution irradiée soit 1,024 pour une solution à 0,4 M en H_2SO_4
- l représente la longueur du chemin optique en cm, $l = 0,2$ cm dans les courbes présentées *Figure 112*
- t , le temps en heure correspondant à l'absorbance de la solution employée.

L'utilisation du dosimètre de Fricke permet la détermination du débit de dose avec une précision de l'ordre de 1 à 2 %.

Le débit de dose des 6 positions maximales a été mesuré par la dosimétrie de Fricke à plusieurs reprises au cours de ma thèse. Les résultats obtenus en avril 2012 sont présentés dans le *Tableau 20*:



| Position | Position 5 | Position 6 | Position 7 | Position 8 | Position 9 | Position 10 |
|------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| Débit de dose calculé (en Gy/h) | 1170 | 1260 | 1370 | 1310 | 1170 | 1120 |

Tableau 20 : Débit de dose calculés par la dosimétrie de Fricke d'avril 2012

EN LIEN AVEC CES TRAVAUX DE DOCTORAT :

PUBLICATIONS :

- «*Facile synthesis of palladium nanowires by soft templating method*» Prem Felix Siril, Anaïs Lehoux, Laurence Ramos, Patricia Beaunier, and Hynd Remita (Sous presse dans New Journal of Chemistry, doi: 10.1039/C2NJ40342K)
- «*Tuning the porosity of bimetallic nanostructures by a soft templating approach*» Anaïs Lehoux, Laurence Ramos, Patricia Beaunier, Daniel Bahena, Philippe Dieudonné, Fabrice Audonnet, Arnaud Etcheberry, Miguel Yacaman, Hynd Remita (Sous presse dans Advanced Functional Materials, doi : adfm.201200666)

ARTICLES EN PRÉPARATION :

- «*Platinum Based Bimetallic Nanoparticles Induced by Radiolysis on Carbon Nanotubes*» Wafa Abidi, Anaïs Lehoux, Nicolas Mackiewicz, Patricia Beaunier, Eric Doris, and Hynd Remita (en préparation)
- «*Enhancement of the second harmonic response with the aspect ratio of gold nanorods*» Anu Singh, Anaïs Lehoux, Hynd Remita, Joseph Zyss, Isabelle Ledoux-Rak (en préparation)

COMMUNICATIONS EN CONGRÈS:

PRÉSENTATIONS ORALES

- «*Comparison between the second harmonic response from the gold nanosphere and different aspect ratio of the gold nanorods* » Anu Singh, Anaïs Lehoux, Hynd Remita, Joseph Zyss, Isabelle Ledoux, GDR Or Nano 2012, Mars 2012, Poitiers (**Conférence Orale**)
- «*Metal nanostructures and nanomaterials induced in mesophases* » Hynd Remita, A. Lehoux, F. Audonnet, L. Ramos, MRS, Août 2011, Cancun, Mexique (**Conférence invitée**)
- «*Synthèse de nanomatériaux bimétalliques poreux en mésophases hexagonales irradiées par radiolyse γ* » Lehoux Anaïs, Laurence Ramos, Patricia Beaunier et Hynd Remita, Journées des doctorants du LCP, Juin 2011, Orsay, France (**Conférence Orale**)
- «*Synthèse de nano-hybrides à partir de nanomatériaux générés en mésophases par radiolyse γ* » Lehoux Anaïs, Laurence Ramos, Eddy Dumas, Cédric Mayer, Patricia Beaunier et Hynd Remita, Congrès Nanohybride, Juin 2011, Bastia, France (**Conférence Orale**)

PRESENTATIONS PAR AFFICHES

- « Radiolytic synthesis of porous bimetallic Pd-Pt nanostructures by a templating approach » Lehoux Anaïs, Ramos Laurence, Beaunier Patricia, Remita Hynd, GDR Nanoalliages, Mai 2012, Pise, Italie **(Poster)**
- « Radiolytic synthesis of Pt-Pd nanostructures of tunable mesoporosity », Lehoux Anaïs, Ramos Laurence, Beaunier Patricia, Remita Hynd, Congrès Nanolinen, Décembre 2011, Paris, France **(Poster)**
- « Synthèse de nanostructures bimétalliques poreuses induites par radiolyse dans des mésophases hexagonales » Lehoux Anaïs, Faycal Ksar, Surendran Geetarani , Laurence Ramos, Patricia Beaunier Fabrice Audonnet et Hynd Remita, Journées des doctorants, Université Paris-Sud, Septembre 2011, Orsay, France **(Poster)**
- « Synthèse de nano-hybrides à partir de nanomatériaux générés en mésophases par radiolyse γ » Lehoux Anaïs, Laurence Ramos, Eddy Dumas, Cédric Mayer, Patricia Beaunier et Hynd Remita, Congrès Nanohybride, Juin 2011, Bastia, France **(Poster)**
- « Synthèse de matériaux bimétalliques induits par radiolyse dans des mésophases hexagonales » Lehoux Anaïs, Laurence Ramos, Fayçal Ksar, Patricia Beaunier, Hynd Remita, GDR Nanoalliage, Mai 2011, Florence, Italie **(Poster)**
- « Nanostructures bimétalliques induites par radiolyse dans des mésophases hexagonales » Lehoux Anaïs, Ramos Laurence, Beaunier Patricia, Remita Hynd, Juin 2010, Fréjus **(Poster)**
- « Nanostructures bimétalliques à base de Pd/Au et Pt-Pd induites par radiolyse dans des mésophases hexagonales » Lehoux Anaïs, Ksar Fayçal, Surendran Geetarani, Ramos Laurence, Remita Hynd, Journées d'études de la Chimie sous rayonnement JECR 2010, Bordeaux, France **(Poster)**